

ION IONESCU
ȘTEFAN ILIE

LIA COJOGARU
THEODOR NEDELEA

APLICATII SI PROBLEME DE CHIMIE

PENTRU TREAPTA A II-A DE LICEU

$$k = 1,118 \frac{\text{mg}}{\text{C}}$$

$$I = 10 \text{ A}$$

$$t = 10 \text{ s}$$

$$m = ?$$

$$\bar{V}_u = 12 \text{ kmol}$$

$$\bar{V}_t = 15 \text{ kmol}$$

$$\eta = ?$$



ION IONESCU
ȘTEFAN ILIE

LIA COJOCARU
THEODOR NEDELEA

APLICAȚII ȘI PROBLEME DE CHIMIE

PENTRU TREAPTA A II-A DE LICEU

*Atenție
cl. a II-a
fiz. inel. chimie
succes!*



EDITURA DIDACTICĂ ȘI PEDAGOGICĂ
BUCUREȘTI — 1983

Referenți:

Prof. PARASCHIVA ARSENE — București
Prof. ELISABETA MUCIUCIORA — Tg. Jiu

Contribuția autorilor la elaborarea lucrării:

Cap. 1 și 7 — LIA COJOCARU și ȘTEFAN ILIE

Cap. 2 — THEODOR NEDELEA

Cap. 3; 5.2; 5.3; 5.4; 6 — ȘTEFAN ILIE

Cap. 4; 5.1 — LIA COJOCARU

Cap. 8 și 9 — ION IONESCU

Redactor: MIHAELA ENCEANU

Tehnoredactor: SANDA DUMITRAȘCU

Coperta: VICTOR WEGEMANN

PREFAȚĂ

Lucrarea de față a fost elaborată pe baza actualei programe școlare de chimie pentru clasa a XI-a și clasa a XII-a. Ea se adresează în primul rând elevilor din aceste clase, cărora li se oferă astfel posibilitatea, ca prin rezolvarea unui număr mare de probleme, să aprofundeze cunoștințele legate de fenomenele chimice studiate, să-și lărgască capacitățile de aplicare și de transfer a cunoștințelor, să-și dezvolte gândirea științifică și tehnică, să-și însușească noi algoritmi de lucru și să-și perfecționeze tehnica de calcul.

Pentru a veni în ajutorul elevilor mai puțin inițiați în rezolvarea diferitelor tipuri de probleme, s-a considerat necesar ca, în cadrul fiecărui capitol, unele probleme să fie însoțite de rezolvări și comentarii care să jaloneze, de fapt, algoritmi implicați în rezolvarea tipului respectiv de problemă.

Nu au fost neglijăți nici elevii bine pregătiți, care activează în cadrul cercurilor de chimie, sau care participă la concursurile de chimie. Pentru aceștia s-au elaborat probleme cu un grad sporit de dificultate marcate cu un asterisc și însoțite de rezolvări totale, parțiale sau de indicații.

Având în vedere paleta largă a tipurilor de probleme abordate, precum și legătura concretă a acestora cu practica industrială și cu cercetarea științifică, sperăm ca problemele din această carte să fie de un real ajutor pentru cei ce se pregătesc pentru concursul de admitere în învățământul superior, să constituie un instrument util pentru profesorii care predau chimia și să fie rezolvate cu interes de unele categorii de studenți sau de cadre tehnice, care doresc să-și perfecționeze pregătirea în domeniul chimiei.

Fiind conștienți că dragostea și pasiunea cu care am scris această lucrare nu sînt suficiente pentru ca ea să fie perfectă, rugăm pe cei ce o vor utiliza să ne transmită observațiile sau sugestiile pe care le socot întemeiate pentru optimizarea edițiilor următoare.

AUTORII

CUPRINS

| | |
|--|-----|
| Cap. 1. Relații între structura și proprietățile substanțelor anorganice | 5 |
| Cap. 2. Termodinamică chimică | 18 |
| 2.1. Introducere în termodinamica chimică | 20 |
| 2.2. Căldura de reacție | 24 |
| 2.3. Entropia | 32 |
| 2.4. Entalpia liberă | 35 |
| 2.5. Energia chimică și procesele biologice | 39 |
| Cap. 3. Echilibrul chimic | 42 |
| 3.1. Legea acțiunii maselor | 42 |
| 3.2. Factorii care influențează echilibrul chimic | 45 |
| 3.3. Echilibre în sisteme omogene gazoase | 49 |
| Cap. 4. Cinetica chimică | 56 |
| Cap. 5. Tipuri de reacții chimice | 68 |
| 5.1. Reacții cu transfer de electroni | 68 |
| – Reacții redox | 68 |
| – Noțiuni de electrochimie | 78 |
| – Echilibre în sisteme redox | 84 |
| 5.2. Echilibre în sisteme omogene lichide | 86 |
| 5.3. Echilibre cu formare de complecși | 102 |
| 5.4. Echilibre în sisteme eterogene | 103 |
| Cap. 6. Probleme recapitulative | 108 |
| Cap. 7. Relații între structura și reactivitatea compușilor organici | 124 |
| Cap. 8. Reacții ale compușilor organici și aplicațiile lor tehnologice | 139 |
| 8.1. Reacția de halogenare | 139 |
| 8.2. Reacția de nitrare | 144 |
| 8.3. Reacția de sulfonare | 147 |
| 8.4. Reacția de alchilare | 148 |
| 8.5. Reacția de hidroliză | 149 |
| 8.6. Reacția de diazotare | 151 |
| 8.7. Reacția de condensare și reacția de policondensare | 152 |
| 8.8. Reacția de polimerizare | 154 |
| 8.9. Reacția de oxidare | 156 |
| 8.10. Reacția de hidrogenare – reducere | 158 |
| 8.11. Chimizarea unor materii prime naturale | 159 |
| Cap. 9. Probleme recapitulative de chimie organică | 163 |
| Răspunsuri la probleme | 168 |

1. RELAȚII ÎNTRE STRUCTURA ȘI PROPRIETĂȚILE SUBSTANȚELOR ANORGANICE

Breviar:

Numărul de oxidare (cifra de oxidare) notat N.O. are o fundamentare structurală, identificându-se cu numărul total de electroni proprii implicați în formarea legăturilor chimice.

După IUPAC, notarea simbolică se face cu cifre romane.

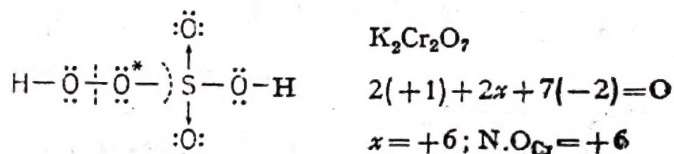
Exemplu: S-II, H+I.

Din obișnuință vom nota N.O. cu cifre arabe.

Relația generală pentru a determina N.O. al unui atom este:

„Suma algebrică a N.O. ale tuturor atomilor dintr-o moleculă este egală cu zero”.

Exemple: H_2SO_5 ; $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.



$$\text{N.O.}_{\text{O}^*} = 6 - (4 + 1 + 2) = -1$$

Pentru atomul de carbon, în compușii organici se folosește o formulă simplificată:

$$\text{N.O.}_{\text{C}} = 4 - (2 \times \text{numărul legăturilor C-H} + 1 \times \text{numărul legăturilor C-C}).$$

1.1. Atomul unui element se caracterizează prin $Z = \overline{ab}$ și un izotop al elementului are $A = \overline{cb}$. Dacă numărul de neutroni din nucleul izotopului este egal cu 20 și numărul de masă este cu 3 unități mai mare ca dublul sarcinii nucleare să se determine elementul și structura electronică a atomului. Scrieți cinci compuși ai elementului cu caracter acid, specificând numărul de oxidare al atomului, precum și stabilitatea acizilor oxigenați pe baza structurii.

Rezolvare:

$$\begin{cases} Z = 10a + b \\ A = 10c + b \end{cases} \quad \begin{cases} 10c + b - 10a - b = 20 \\ 10c + b - 3 = 2(10a + b) \end{cases}$$

$$a = 1 \text{ (pentru } 20 \text{ } n^{\circ}, \text{ numărul protonilor este mai mic)}$$

$$Z = 17; A = 37; \text{HCl}^{-1}; \text{HCl}^{+1}\text{O}, \text{HCl}^{+3}\text{O}_2, \text{HCl}^{+5}\text{O}_3, \text{HCl}^{+7}\text{O}_4$$

1.2. Un atom are $A = \overline{abc}$ și $Z = \overline{cd}$. Să se determine atomul știind că suma cifrelor $a+b+c = 17$ și numărul de neutroni este egal cu 118. Scrieți doi compuși ce conțin atomul respectiv la numerele de oxidare +1, +3. Determinați conductibilitatea metalului cunoscând configurația electronică și legătura metalică.

1.3. Diferența dintre numărul de ordine Z_1 al unui element și inversul său Z_2 reprezintă sarcina nucleară Z_3 a elementului pentru care ionul bivalent pozitiv are 15 electroni în stratul 3.

Știind că cifra unităților în Z_1 este 4, să se determine configurațiile electronice ale elementelor cu numerele de ordine Z_1 , Z_2 , Z_3 . Explicați pentru elementele cu numerele de ordine Z_1 și Z_2 , conductibilitatea și punctele de topire.

1.4. Explicați valoarea electronegativității atomice pentru atomul de oxigen. Determinați numărul de oxidare al atomului de oxigen în particulele: F_2O , Na_2O_2 , Na_2O , $(S_2O_8)^{2-}$.

1.5. Determinați și denumiți toate particulele în care atomul de sulf are $N.O. = +4$ din soluția de acid sulfuros.

1.6. Pentru atomul de sulf din compușii de mai jos calculați valoarea numărului de oxidare:

- sulfură de sodiu,
- bis hidrogeno-sulfură de calciu,
- tiosulfat de natriu,
- tetratonaț de sodiu,
- acid persulfuric;
- sulfat acid de calciu.

1.7. Cunoscând structura electronică a atomului de azot, determinați covalența maximă a acestuia.

Completați în tabel câte doi compuși ai atomului de azot ce prezintă stările de oxidare următoare:

| N.O. | - 3 | - 2 | - 1 | 0 | + 1 | + 2 | + 3 | + 4 | + 5 |
|---------|-----|-----|-----|---|-----|-----|-----|-----|-----|
| compuși | | | | | | | | | |

1.8. Realizați următorul experiment:

Pe un capac de creuzet topiți mase egale de carbonat de sodiu, azotat de sodiu și adăugați o cantitate mică de sulfat de mangan. Scrieți ecuația reacției și indicați ce atomi și-au schimbat N.O.

1.9. Completați tabelul de mai jos și explicați pluralitatea stărilor de oxidare ale atomului de Mn pe baza structurii electronice a acestuia.

| Nr. | Compusul | Formula | N.O. | Culoarea compusului |
|-----|------------------|---------|------|---------------------|
| 1 | Oxid de Mn | | | |
| 2 | Dioxid de Mn | | | |
| 3 | Trioxid de Mn | | | |
| 4 | Manganat de K | | | |
| 5 | Permanganat de K | | | |

1.10. Știind că atomul de crom are $A = 52$ și numărul de neutroni egal cu 28 să se determine configurația electronică a atomului de crom și numărul de oxidare din compușii:

| Nr. crt. | Formula | Denumirea | N.O. |
|----------|--------------------|-------------------------|------|
| 1 | $CrCl_3$ | | |
| 2 | CrO_3 | | |
| 3 | $K_2Cr_2O_7$ | | |
| 4 | CrF_4 | | |
| 5 | $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ | Clorură hexaaquocromică | |
| 6 | $Cr_2(SO_4)_3$ | | |
| 7 | Na_2CrO_4 | | |
| 8 | CrF_5 | | |
| 9 | $Cr(CO)_6$ | | |
| 10 | CrO_5 | Peroxid de crom | |

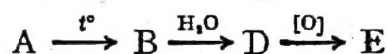
1.11. Determinați starea de oxidare pentru atomul de carbon din compuşii de mai jos, indicând compusul organic cu caracterul cel mai oxidant:

- | | |
|-------------------------------------|---------------------|
| — metan, | — butină-1, |
| — sodă de rufe, | — aldehydă formică, |
| — bis hidrogeno-carbonat de calciu, | — acid acetic, |
| — propenă, | — benzen. |

1.12. Completați în tabelul de mai jos, compuşii ai atomului de carbon ce prezintă următoarele numere de oxidare:

| N.O. | -4 | -3 | -2 | -1 | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 |
|----------|----|----|----|----|---|---|---|---|---|
| compuşii | | | | | | | | | |

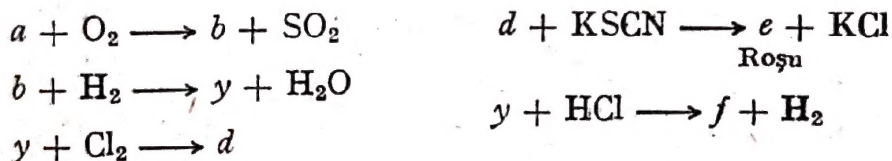
* 1.13. Determinați numerele de oxidare ale atomului de carbon din substanțele notate cu litere, A, B, D, E știind că în compusul A, numărul de oxidare are valoare minimă și că substanța E este un acid monocarboxilic saturat ce conține 6,66% hidrogen:



* 1.14. 10 grame de soluție de acid sulfuric oleum 20% se diluează cu apă până la o concentrație de 50%. Soluția obținută reacționează la cald cu 0,6398 g substanță Y. Dacă raportul molar de reacție H_2SO_4 : Y este 2:1 să se determine:

- volumul de apă adăugat;
- elementul Y și caracterul său oxidant sau reducător. Explicați valoarea electronegativității pentru elementul Y.

1.15. a) Determinați substanțele notate cu litere din schema de mai jos, știind că în substanțele d și f starea de oxidare pentru elementul y diferă cu o unitate.



b) Dacă o cantitate de metal y ce conține $3,0115 \cdot 10^{22}$ atomi reacționează cu o soluție de HCl și se formează 100 g soluție 6,85% de sare f, determinați concentrația soluției de acid clorhidric.

1.16. O substanță are formula moleculară X_aY_b . Știind că:

— în reacția hidrogenului cu substanța X_2 se formează compusul cu caracter bazic XH_3 ;

— în reacția sodiului cu substanța Y_2 se formează compusul cu formula Na_2Y ;

— atomii X, Y au electronul distinctiv în stratul 2;

— starea de oxidare a atomului X în compusul X_aY_b este maximă,

a) stabiliți formula compusului X_aY_b și legăturile chimice pentru substanțele: X_aY_b , X_2 , XH_3 , Na_2Y ;

b) * explicați paramagnetismul moleculei Y_2 .

* Asteriscul indică probleme cu dificultate sporită.

1.17. Clorura unui metal divalent M conține 88,75 % clor și se dizolvă în benzen. Momentul electric în soluție benzenică este zero. Determinați metalul M și tipul legăturii chimice pentru acest compus.

Explicați pentru metalul M și elementele vecine din perioadă: variația potențialului de ionizare și a electronegativității.

1.18. Clorurile a două metale divalente formează un amestec echimolar ce conține 61,739 % halogen. Dacă raportul echivalenților celor două metale este 3:8 să se determine metalele.

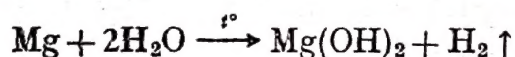
Demonstrați reactivitatea celor două metale, ținând cont de structura electronică și de reacția acestora cu apa.

Rezolvare:

Fie A și A' masele atomice ale metalelor.

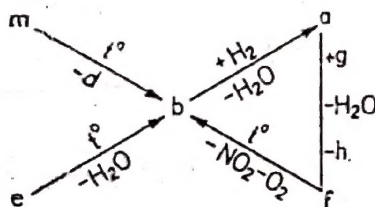
Amestecul are masa $142 + A + A'$; din legea echivalenților $\frac{A}{A'} = \frac{3}{8}$,
 $A' = \frac{8A}{3}$. Se rezolvă ecuația: $61,739 \left(\frac{11A}{3} + 142 \right) = 14200$ și se obține
 $A = 24$ și $A' = 64$, $MgCl_2$.

Mg metal activ, Cu metal inactiv.

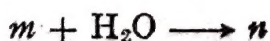
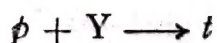
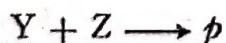
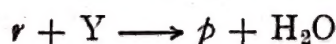
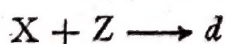
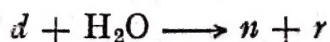
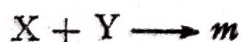


1.19. Să se determine substanțele notate cu litere din schema de mai jos, știind că substanța m este un carbonat de culoare verde caracterizat prin raportul masic $M: C: O = 16: 3: 12$.

Indicați clasa din care fac parte acești compuși chimici.



1.20. Dacă elementele X, Y, Z se găsesc în aceeași perioadă a sistemului periodic, determinați substanțele notate cu litere și indicați clasa din care fac parte acești compuși chimici.



1.21. Două nemetale vecine din aceeași perioadă formează hidruri. Amestecul echimolar al celor două hidruri conține 7,353 % hidrogen. Știind că atomii celor două nemetale conțin în nucleu același număr de neutroni și echivalentul atomului cu caracter mai electronegativ este 16, să se determine:

a) numărul de oxidare al celor doi atomi din hidruri,

b) formulele structurale și caracterul chimic al hidrurilor.

1.22. Un amestec de hidrogen și clor reacționează formînd un amestec de gaze ce conține în volume 40 % acid clorhidric. Dacă conținutul masic al hidrogenului s-a redus cu 80 %, determinați compoziția volumică a amestecului inițial. Demonstrați caracterul chimic al hidrurii formate.

1.23. Un amestec de 2,5 kmoli hidrogen și clor formează după reacție un amestec incolor. Soluția amestecului final reacționînd cu pilitură de fier degajă 22,4 m³ (c.n.) de gaz.

Să se stabilească compoziția molară a amestecului inițial. Scrieți două ecuații chimice care să demonstreze caracterul reducător al hidrurii formate.

1.24. La conversia metanului cu vapori de apă în prezența catalizatorilor s-a format un amestec de gaze ce conține: 4 % CH₄, 15,4 % CO, 6,9 % CO₂ și restul hidrogen.

Determinați randamentul reacției în raport cu monoxidul de carbon. Explicați unghiul de valență și polaritatea moleculelor de H₂O, CO₂, CH₄.

1.25. Într-un rezervor de 1 m³ se găsește depozitat metan la temperatura de 27°C. Un sfert din cantitatea de metan se arde cu un volum stoechiometric de aer (20 % O₂), amestecul de gaze conținînd un raport molar CO₂ : CO = 2:1. Jumătate din cantitatea de metan rămasă în rezervor se arde complet la dioxid de carbon. Știind că presiunea finală din rezervor este 4,6125 atm să se determine:

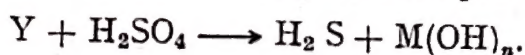
a) masa moleculară medie a amestecului de gaze obținut în prima transformare, după condensarea apei.

b) Demonstrați caracterul amfoter al hidrurii caracterizată prin raportul masic 1:8.

1.26. Se electrolizează 80 g topitură de compus binar Y. Dacă la anod se obțin 112 l (c.n.) de hidrogen stabiliți:

a) natura legăturii chimice a compusului Y,

b) caracterul chimic al acestui compus, dacă participă la reacția

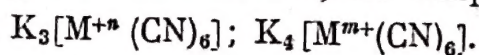


1.27. Doi oxizi ai aceluiași metal M conțin 22, (2) % oxigen și respectiv 30 % oxigen. Determinați:

a) metalul;

b) structurile electronice ale ionilor Mⁿ⁺, M^{m+} formați de atomul respectiv;

c) proprietățile magnetice ale combinațiilor complexe:



1.28. Să se calculeze volumul de oxid de carbon necesar pentru a reduce 46,4 g Fe₃O₄ la Fe metalic. Prezentați și analizați procesul redox.

1.29. Se reduce cu hidrogen la Fe un amestec echimolar de Fe₃O₄ și Fe₂O₃. Știind că s-au obținut 56 g Fe să se calculeze:

a) raportul de masă în care se află cei doi oxizi;

b) compoziția în procente de masă a elementelor componente ale amestecului;

c) volumul de hidrogen necesar reducerii la 1000 K și presiunea de 1,5 atm;

d) volumul de apă ($\rho = 1000 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$), care ar fi necesar obținerii hidrogenului de la punctul c) prin electroliză.

1.30. Într-un amestec de oxizi Fe_2O_3 , CaO , MgO elementele Fe, Ca, Mg se află în raport de masă 14:10:9. Să se determine raportul molar în care se află cei trei oxizi. Care dintre acești oxizi se poate reduce prin aluminotermie?

1.31. La oxidarea unei sîrme de cupru, masa acesteia crește cu $a\%$. Ce valoare trebuie să aibă a ca procentul de cupru oxidat să fie: a) 100% , b) 80% .

1.32. Un amestec echimasic de doi oxizi bazici (metalele divalente) cîntărește 14,4 g. Dacă se reduce amestecul cu hidrogen se obțin 11,36 g reziduu metalic iar prin solubilizarea reziduului cu acid clorhidric, masa acestuia se reduce la 5,76 g. Să se determine natura celor doi oxizi.

1.33. Prin descompunerea unei substanțe Y de culoare roșie se obține un metal lichid. Ce cantitate de substanță s-a descompus, dacă s-a obținut același volum de oxigen ca și cel cuprins în 100 l aer?

1.34. O cantitate egală cu 11,7 g dintr-un metal alcalin reacționează la cald cu oxigenul, formînd un amestec ce cîntărește 14,9 g. Știind că amestecul format cuprinde oxidul și peroxidul metalului în raport molar de 2:1 să se determine:

- metalul;
- numărul de oxidare al atomului de oxigen în compuşii formați;
- scrieți ecuația reacției chimice care reprezintă purificarea aerului în spații închise.

1.35. La analiza unui amestec gazos format din CO , CO_2 și N_2 se arde amestecul cu o cantitate stoechiometrică de aer. Știind că CO și CO_2 se află în raport de masă 7:11 să se calculeze:

a) volumul amestecului luat în lucru, dacă densitatea amestecului gazos obținut după ardere este 1,49 g/l, iar prin trecerea amestecului final printr-o soluție de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ de concentrație 2 molar cu volumul de 2 l, masa acestuia crește cu 17,6 g.

b) concentrația molară a soluției de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ după trecerea amestecului gazos rezultat după ardere.

Rezolvare:

a) Amestecul inițial conține x moli CO , y moli CO_2 , z moli N_2 .

Amestecul final conține numai CO_2 și azot (inițial + cel provenit din aerul de ardere), deci $(z + 2x)$ moli.

$$\text{Din relația: } \frac{28x}{44y} = \frac{7}{11}; \quad x = y;$$

$$\frac{17,6}{44} = 0,4; \quad x + y = 0,4; \quad x = y = 0,2 \text{ moli.}$$

$$\bar{M} = \frac{0,4}{0,8+z} \cdot 44 + \frac{0,4+z}{0,8+z} \cdot 28 = \bar{\rho} \cdot V_M = 33,376 \text{ g/mol}; \quad z = 0,4,$$

Amestec inițial: $x + y + z = 0,8$.

Volumul inițial = $0,8 \cdot 22,4 = 17,92$ l amestec.

b) $\text{CO}_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \longrightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

Soluția inițială conține 4 moli $\text{Ca}(\text{OH})_2$, iar soluția finală 3,6 moli $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

$$\text{Concentrația molară} = \frac{3,6}{2} = 1,8 \text{ molar.}$$

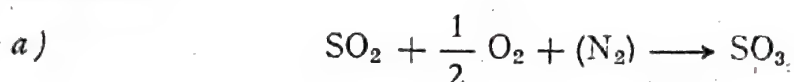
1.36. Pentru obținerea H_2SO_4 are loc oxidarea SO_2 rezultat la arderea piritei și apoi absorbția SO_3 în H_2SO_4 de concentrație 98 %. La temperatura de 400°C are loc oxidarea unui amestec ce conține 10 % SO_2 , 5 % O_2 și 85 % N_2 procente de volum. Amestecul gazos rezultat conține 0,583 % SO_2 netransformat (procent volumic).

Se cere:

a) procentul de SO_2 transformat;

b) masa de soluție de H_2SO_4 oleum cu 20 % SO_3 liber ce s-ar putea obține din 1000 m^3 (c.n.) amestec gazos rezultat la arderea piritei, folosind H_2SO_4 de concentrație 98 %.

Rezolvare:



| | | | | | |
|----------|-------------|-------|---------------------|------|---------|
| Inițial | 10 | 5 | 85 | — | Total |
| Consumat | $2x$ | x | — | — | |
| Final | $10-2x$ | $5-x$ | 85 | $2x$ | $100-x$ |
| | 100 amestec | | 0,583 SO_2 | | |
| | $100-x$ | | $10-2x$ | | |
| | $x = 4,72$ | | | | |

$$\% \text{SO}_2 = \frac{2 \cdot 4,72}{10} \cdot 100 = 94,4.$$

b) În 1000 m^3 amestec gazos se găsesc $100 \text{ m}^3 \text{ SO}_3$ din care se transformă 94,4 m^3 . Rezultă 413 kg H_2SO_4 100 %.

$$\begin{array}{rcl} 104,5 & \swarrow & 2 \\ & 100 & \\ 98 & \searrow & 4,5 \end{array} \quad \begin{array}{l} 6,5 \text{ kg (100 \%)} \longrightarrow 2 \text{ kg} \\ 413 \longrightarrow x \end{array}$$

$$x = 127,08 \text{ kg oleum}$$

1.37. $20 \text{ cm}^3 \text{ SO}_3$ lichid aflat la temperatura de -10°C ($\rho = 1,8 \text{ g/cm}^3$) se evaporă la temperatura de 50°C când se dizolvă în $225 \text{ g H}_2\text{SO}_4$ de concentrație 98 %. Să se calculeze raportul molar $\text{SO}_3 : \text{H}_2\text{SO}_4$ în această soluție nou obținută și concentrația sa procentuală.

1.38. Un amestec de azot și dioxid de azot conține 30 % azot. Dacă amestecul este barbotat prin soluție de hidroxid de sodiu se formează un amestec de gaze ce conține 20 % NO_2 . Să se determine randamentul absorbției și volumul de gaz (c.n.) obținut la calcinarea sărurilor obținute, știind că prin calcinare rămâne o singură sare.

1.39. Să se determine masa și volumul de aer (20 % O_2) necesar arderii unei tone de uleiă cu 84 % carbon, dacă prin ardere se formează un amestec echimolar de monoxid și dioxid de carbon.

Indicație: se va lua în considerație numai arderea carbonului.

1.40. Reacționând cu lapte de var, 116 g amestec de monoxid și dioxid de carbon formează 200 g precipitat. Determinați compoziția molară a amestecului inițial și masa de aer necesară conversiei monoxidului de carbon.

1.41. Prin arderea unui volum de metan se obțin 10 kmoli amestec monoxid și dioxid de carbon. Dacă acestui amestec i se adaugă 10 kmoli oxigen, după conversie rezultă 17 kmoli gaz. Determinați compoziția și densitatea amestecului inițial de gaze.

1.42. Doi oxizi ai aceluiași element X formează un amestec echimolar ce conține 69,5652% oxigen. Dacă raportul masic al celor doi oxizi este 27:19, iar diferența dintre stările de oxidare ale atomului X în cei doi compuși este egală cu 2, să se determine cei doi oxizi. Identificați compusul cu caracter mai oxidant.

Rezolvare:

Se notează formulele celor 2 oxizi X_2O_y și X_2O_{y+2} . Dacă A este masa atomică a lui X se formează un sistem ținând cont că masele moleculare sînt:

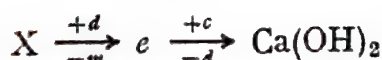
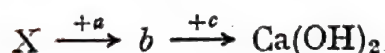
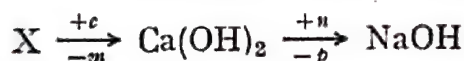
$$2A + 16y \text{ și } 2A + 16(y+2)$$

$$\begin{cases} 69,5652(A + 8y + 8) = 800(y+1) \\ 19(2A + 16y + 32) = 27(2A + 16y) \end{cases} \quad \begin{cases} y = 3 & N_2O_3 \\ A = 14 & N_2O_5 \end{cases}$$

N_2O_5 are caracter mai oxidant avînd N.O. mai mare.

1.43. O masă a de compus de forma XO_3 cu raportul masic X:O = 2:3, barbotat prin soluție de barită formează $2a$ grame precipitat. Să se afle randamentul reacției.

1.44. Determinați substanțele notate cu litere din exercițiul de mai jos, știind că 2 g element X cu electrovalența +2, formează 2,8 g oxid.



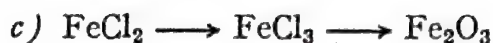
Arătați cum se poate demonstra natura legăturii chimice pentru $Ca(OH)_2$.

1.45. Printr-un amestec de NaOH și KOH dizolvat în apă se trece un curent de CO_2 . Să se calculeze raportul molar în care se găsesc cele două baze, dacă amestecul celor două săruri acide obținute se află în raportul de masă egal cu 0,2393.

1.46. Un amalgam de sodiu conține 18,62% sodiu. Să se calculeze masa de amalgam supusă hidrolizei, dacă din această reacție s-au obținut 0,56 l gaz (c.n.).

1.47. Să se scrie ecuațiile reacțiilor cu ajutorul cărora se pot face următoarele transformări:





1.48. Un amestec de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ și $\text{Fe}(\text{OH})_3$ se încălzește în prezența aerului și a apei. Știind că în final se obține o substanță unică, ce se calcinează după filtrare și uscare, să se calculeze masa de oxid obținută știind că s-au luat în lucru 30,4 g amestec în care raportul molar $\text{Fe}(\text{OH})_2 : \text{Fe}(\text{OH})_3 = 1:2$.

1.49. Se tratează 12 g fier cu o soluție de HCl ; prin soluția obținută este trecut un curent de clor, apoi se adaugă o soluție de NaOH . Se obține un precipitat care filtrat, uscat și calcinat cîntărește 16 g substanță (culoare roșie). Să se stabilească dacă proba analizată este fontă sau oțel, fiind formată numai din Fe și carbon.

1.50. Un aliaj cu masa de 31,2 g format din Cu , Al și Zn este supus analizei obținîndu-se următoarele rezultate:

a) prin tratarea cu o soluție de HCl concentrat după reacție rămîne un reziduu de 12,8 g;

b) prin tratare cu o soluție de NaOH la cald se obțin 0,5 moli de gaz.

Să se determine raportul molar în care se află cele trei metale, precum și volumul soluției de NaOH 10 molar necesară.

1.51. O cantitate de hidroxid de potasiu reacționează cu 400 g soluție H_2SO_4 12,25%. Dacă concentrația de acid sulfuric în soluția nou formată este 5,724% determinați cîți ioni se găsesc în cantitatea de KOH intrată în reacție.

Rezolvare:

Soluția inițială conține $12,25 \cdot 4 = 49$ g H_2SO_4 . Masa H_2SO_4 ce reacționează cu x g KOH va fi $\frac{98x}{2 \cdot 56}$, iar soluția finală are masa $(400 + x)$ g.

Din rezolvarea ecuației: $(400 + x) \cdot 5,724 = 100 \left(49 - \frac{98x}{2 \cdot 56} \right)$ se obține $x = 28 \text{ g} = 0,5$ moli. Numărul de ioni va fi:

$$[3,0115 \cdot 10^{23} \text{ ioni } \text{K}^+ \text{ și } 3,0115 \cdot 10^{23} \text{ ioni } \text{OH}^-].$$

1.52. Dacă se diluează la flacon cotat de 500 cm^3 o probă de bază alcalină cu masa de 10 g și concentrație 40% se obține o soluție de concentrație 0,2 m și densitate egală cu unitatea. Determinați:

a) baza folosită,

b) masa soluției de HCl 10% ($\rho = 1 \text{ g/cm}^3$), care reacționînd cu 100 cm^3 bază diluată formează o nouă soluție în care concentrația bazei este 0,1 m .

1.53. Se adaugă o masă x de sodiu în 200 g soluție de hidroxid de sodiu 20%, formîndu-se o nouă soluție de concentrație 40%. Ce masă de aliaj echimolar de Zn și Al poate dizolva această soluție?

1.54. Știind că o bază conține 34,615% metal, determinați natura bazei. Demonstrați prin 2 ecuații chimice caracterul amfoter al acestei substanțe.

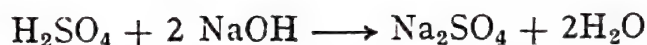
1.55. Un compus format din H, O, S are $M = 114$. Știind că numărul de atomi ai celor două elemente cu electronegativitate mai mică întrece cu o unitate numărul atomilor celui mai electronegativ element, iar raportul masic $S : O = 4 : 3$, să se determine formula acidului și stările de oxidare ale atomului de sulf.

1.56. Un aliaj format din Cu și Mg se tratează cu H_2SO_4 concentrat și se obține un amestec gazos care conține 20% SO_2 în procente de volum. Să se calculeze raportul de masă în care se află cele două metale. Scrieți trei ecuații chimice care să demonstreze caracterul oxidant al acestui acid.

1.57. O soluție formată dintr-un amestec de HNO_3 și H_2SO_4 , care se află în raport molar 1:4, se titrează cu 20 ml soluție NaOH 0,5 n până la schimbarea culorii indicatorului. Să se prezinte o relație care să facă legătura între volumul V al soluției și concentrația molară a celor doi acizi.

Rezolvare:

$$\text{Cantitatea de NaOH} = \frac{0,5 \cdot 20}{1000} = 0,01 \text{ moli}$$



$$\begin{cases} x = \text{moli } H_2SO_4, \\ y = \text{moli } HNO_3 \end{cases} \begin{cases} \frac{x}{y} = 4, \\ 2x + y = 0,01 \end{cases} \quad y = 0,0011 \text{ moli } HNO_3$$

$$C_m = \text{concentrația } HNO_3 \longrightarrow C_m \cdot V = 1,1.$$

1.58. Peste 20 ml soluție HNO_3 de concentrație necunoscută se toarnă apă distilată până la un volum de 100 ml. Se adaugă apoi 100 ml soluție NaOH de concentrație 0,01 m , obținându-se în final o soluție în care concentrația HNO_3 a devenit $5 \cdot 10^{-6}$ molar. Să se calculeze concentrația soluției inițiale de HNO_3 .

1.59. Aurul reacționează numai cu un amestec format din HCl și HNO_3 (raport molar 3:1) numit și „apă regală”. Știind că cei doi acizi sînt de concentrație 36,5% și respectiv 63%, să se calculeze raportul de masă în care trebuie luați cei doi acizi. Ce volum de clor atomic poate rezulta din 200 g apă regală?

1.60. Se diluează la balon cotat de 500 cm^3 , 200 g soluție de acid HCl de concentrație 15,75%. O probă de 10 ml acid din balonul cotat se neutralizează cu 10 ml NaOH 1 n . Determinați acidul și scrieți trei ecuații chimice care să demonstreze caracterul său oxidant.

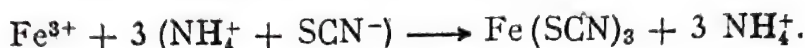
1.61. Să se determine conținutul procentual de sulf dintr-un oțel, dacă SO_3 format prin oxidarea unei probe de 2 g este absorbit în 40 cm^3 soluție 0,02 n NaOH. Excesul de soluție alcalină necesită pentru neutralizare 12 cm^3 soluție HCl 0,0250 n .

1.62. Reacționează 8 kmoli de amoniac cu o soluție (S) de H_2SO_4 , formată prin amestecarea a 100 kg H_2SO_4 , 500 kg apă și o soluție (S_1) de concentrație 80% H_2SO_4 . Determinați masa soluției 80% H_2SO_4 și concentrația procentuală a soluției (S) care a absorbit întreaga cantitate de amoniac.

1.63. Se neutralizează cu o cantitate echivalentă de NaOH, 200 g soluție de acid azotic de concentrație 15,75 %. Calculați masa de sare ce mai trebuie adăugată soluției de sare obținută pentru a se forma o soluție saturată la 20°C, dacă solubilitatea sării este 85 g la 100 g de apă.

1.64. Dintr-o saramură folosită la fabricarea sodei de rufe se ia o probă de 5 cm³ și se diluează la balon cotat de 250 cm³. Din soluția diluată se ia o probă de 10 cm³ și se tratează cu 20 cm³ soluție AgNO₃ 0,1 n. Excesul de azotat de argint reacționează cu 10,2 cm³ NH₄SCN 0,1 n în prezența alaunului feric. Să se determine concentrația saramurii în g/l, concentrația sa molară și normală.

Indicație: Punctul de echivalență se identifică prin apariția culorii roșii conform ecuației reacției:



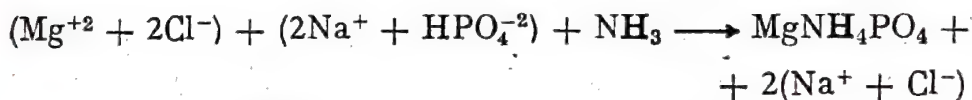
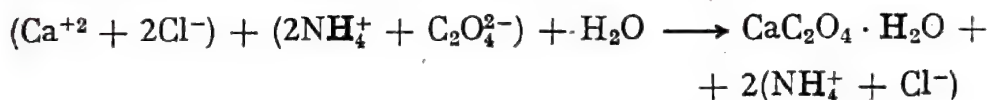
1.65. O probă de 1 g dolomită se supune analizei cantitative. Se dizolvă în HCl concentrat și soluției obținute i se fac următoarele determinări:

a) soluția se tratează cu oxalat de amoniu și precipitatul format după uscare cântărește 0,73 g (precipitat monohidratat),

b) filtratul obținut mai sus se tratează cu fosfat alcalin în mediu amoniacal, iar precipitatul obținut după ce s-a calcinat la 1100°C cântărește 0,495 g.

Să se determine conținutul procentual al dolomitei și să se scrie toate ecuațiile reacțiilor chimice.

Rezolvare:



$$146\text{g} \qquad 100\text{g} \qquad 198\text{g} \qquad 2 \cdot 84\text{g}$$

$$1 \text{ mol } \text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 1 \text{ mol } \text{CaCO}_3; 1 \text{ mol } \text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 \longrightarrow 2 \text{ moli } \text{MgCO}_3$$

$$0,73\text{ g} \longrightarrow x = 0,5\text{ g} \qquad 0,495\text{ g} \longrightarrow z = 0,42\text{ g}$$

$$\text{Impurități } 1 - 0,92 = 0,08\text{ g}; 50\% \text{ CaCO}_3, 42\% \text{ MgCO}_3, 8\% \text{ impurități.}$$

1.66. O probă de 1 g dolomită cu raportul molar 1:1 dă la calcinare o pierdere de 48,26 %. Știind că impuritățile se reduc la jumătate să se determine puritatea dolomitei.

1.67. O probă de sodă calcinată este impurificată cu carbonat acid de natriu. Prin dizolvarea probei se obține o soluție cu volumul de 100 ml. Pentru neutralizarea în prezența fenolftaleinei a 10 ml din această soluție se consumă 6 ml de HCl 1 n. Același volum de soluție consumă 13 ml HCl 1 n dacă neutralizarea se face în prezența metiloranjului. Calculați procentul de NaHCO₃ din sodă.

Indicație: în prezența fenolftaleinei are loc procesul:



1.68. Se supun calcinării 200 g NaHCO_3 de puritate 84%. Știind că amestecul format în urma descompunerii are masa de 169 g și este format din NaHCO_3 , Na_2CO_3 și impurități să se calculeze compoziția procentuală a acestui amestec.

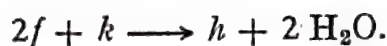
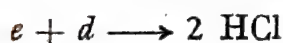
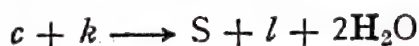
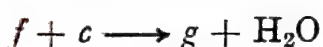
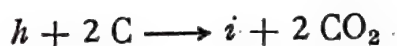
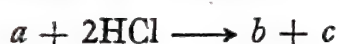
1.69. Se dizolvă în apă 0,02 moli $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ precum și 0,01 moli NaHCO_3 , obținându-se 250 ml soluție. Să se calculeze volumul de soluție 0,5 normal HCl care va titra în prezența metiloranjului amestecul de săruri de mai sus.

Care va fi concentrația molară a soluției rămase după reacție?

1.70. Un volum de dioxid de carbon ce conține $3,0115 \cdot 10^{23}$ molecule este barbotat prin 300 grame soluție alcalină de NaOH 20%. Dacă masa de sare obținută este egală cu masa de bază reacționată, reacția nefiind totală, să se determine concentrația procentuală a sării neutre obținute.

1.71. Se prepară în laborator sulfat de amoniu din H_2SO_4 40% și soluție de NH_3 de concentrație 20%. Să se calculeze concentrația procentuală a soluției de sare formată. (Se va considera că reacția dintre acid și bază este totală).

1.72. Se consideră schema:



Știind că c este un compus format dintr-un element E și hidrogen, în care hidrogenul reprezintă 5,88% procente de masă, iar i un alt compus al elementului X cu un metal, în care X se află în proporție de 41,02% procente de masă, se cere:

- să se identifice elementul E și substanțele $a \dots l$;
- să se calculeze volumul de soluție de concentrație 2 n de H_2SO_4 care reacționează cu 0,5 moli substanță c ;
- să se calculeze compoziția procentuală a substanței g .

1.73. La tratarea cu H_2SO_4 concentrat în exces a sulfurii de sodiu, se obține un amestec gazos format din H_2S și SO_2 în raport molar 1:3. Știind că sulful rezultat din aceeași reacție, după filtrare, spălare și uscare formează o soluție saturată în CS_2 cu masa de 28,8 g, să se calculeze numărul de moli de Na_2S luați în lucru și procentul de masă de Na_2S transformat în sulf (solubilitatea este 50 g în 100 g CS_2).

1.74. La hidroliza unui amestec format din Na_2S și CaC_2 se obține un amestec gazos care conține 6,98% hidrogen în procente de masă. Să se calculeze raportul molar în care se află cele două săruri.

1.75. O sulfură de cupru conține 80% cupru. Arătați în ce transformare masa reziduiului solid obținut este egală cu cea a sulfurii inițiale. Explicați structural valența cuprului din această sulfură.

1.76. Se încălzesc puternic 10 g NaNO_3 de puritate 85% și se obține un reziduu solid ce cântărește 8,572 g. Să se determine randamentul transformării: care din cele două săruri are caracter oxidant? Care este anhidrida mixtă, care reacționând cu soluție de hidroxid de sodiu formează un amestec echimolar din cele două săruri?

1.77. Se neutralizează 20,1 g acid oxigenat monobazic cu 200 cm^3 soluție normală de KOH. Știind că sarea obținută intră în compoziția explozibilului — chedită — să se stabilească:

- sarea formată, dacă anionul conține 64,32% oxigen;
- ecuația reacției ce exprimă caracterul oxidant al sării.

1.78. Clorurile a două metale vecine din aceeași perioadă formează un amestec echimolar ce conține 57,412% halogen. Dacă atomii celor două elemente metalice au același număr de neutroni, iar echivalentul metalului caracterizat printr-o valoare mai mare a electronegativității este 20, să se determine legătura chimică a sării folosită la uscarea substanțelor. * Explicați această proprietate a sării.

*1.79. Se diluează pînă la concentrația 1 molar 200 ml soluție KOH 28% ($\rho = 1,27 \text{ kg} \cdot \text{dm}^{-3}$). Soluția obținută are presiunea osmotică $\pi = 88,56 \text{ atm}$ la $t = 27^\circ\text{C}$. Să se calculeze:

- volumul de apă necesar diluării soluției de bază;
- coeficientul izotonic și semnificația acestei noțiuni;
- gradul de disociere al KOH în condițiile din problemă.

Rezolvare:

- Pentru determinarea volumului de apă se aplică legea amestecurilor
 $V_1 C_M + V_2 \cdot 0 = (V_1 + V_2) \cdot C_{M\text{final}}$; C_M = molaritatea
 — soluția KOH 28% corespunde la 6,35 molar

$$\frac{28}{100} = \frac{56 \cdot C_M}{1000 \cdot 1,27}, \quad V_2 = 200 \cdot 6,35 - 200 = 1070 \text{ ml H}_2\text{O}.$$

- Coeficientul izotonic măsoară creșterea numărului de particule din soluție în urma disocierii electrolitice.

Se determină din raportul presiunilor osmotice $i = \frac{\pi_{\text{practic}}}{\pi_{\text{teoretic}}}$

$$\pi_{\text{teoretic}} = n C_M R T = 2 \cdot 0,082 \cdot 300 = 49,2 \text{ atm}$$

$$i = \frac{88,56}{49,2} = 1,8.$$

- $\alpha = \frac{i-1}{n-1}$; n = nr. de particule în care disociază substanța

$$\alpha = \frac{1,8-1}{2-1} = 0,8, \text{ deci KOH este un electrolit tare.}$$

1.80. Un amestec echimasic ce cântărește 8,4 g este format din două săruri. Dacă se calcinează una din aceste săruri se obțin 2,65 g reziduu solid și 1,12 l amestec echimolar de gaze A și B. Gazul B este format din molecule puternic polare, cu unghiul de 105° . La calcinarea celeilalte sări se obțin 2 g oxid metalic și 1,12 l gaz A. Determinați natura celor două săruri.

2. TERMODINAMICA CHIMICĂ

Breviar

Termochimia este ramura chimiei care se ocupă cu studiul efectelor calorice ce însoțesc reacțiile chimice. Chimia ca știință a naturii studiază fenomenele chimice atât din punct de vedere microscopic cât și macroscopic.

În studiul sistemelor din punct de vedere macroscopic nu se ține seama de structura internă a acestora ci numai de mărimea măsurabilă.

Prin *sistem* se înțelege un ansamblu de corpuri care poate fi delimitat convențional de mediul înconjurător și care în timpul evoluției se comportă ca un întreg.

Prin *fază* se înțelege o porțiune dintr-un sistem, cu proprietăți identice în toată masa ei și separată de restul sistemului prin suprafețe de separare.

Experiențele executate în laborator precum și numeroasele procese utilizate în tehnologia chimică arată că sistemele care suferă transformări chimice se încălzesc sau se răcesc. Variația totală a energiei sistemului (denumită *energie internă*) se notează cu ΔU și se obține prin însumarea lucrului de expansiune L și a căldurii Q :

$$\Delta U = L + Q$$

Însumarea energiei interne cu lucrul necesar ocupării de către sistem a volumului său propriu la presiune constantă se numește *entalpie* și se notează cu H :

$$H = U + pV$$

Deci, în cazul reacțiilor chimice care se desfășoară la presiune constantă, *căldura de reacție este egală cu variația de entalpie a sistemului, adică cu diferența dintre entalpia finală a sistemului și entalpia inițială a acestuia*

$$\Delta H = H_{\text{produsii de reacție}} - H_{\text{reactanți}}$$

Variația de entalpie a sistemului în reacția de sinteză a unui mol de substanță din elementele componente reprezintă *căldura de formare*. Convențional entalpia unui element se consideră zero.

În concluzie, o substanță este cu atât mai stabilă cu cât entalpia ei de formare este mai mică. Într-o reacție chimică variația de entalpie este funcție de numărul de moli ai fiecărui component participant la reacție:

$$\Delta H = \sum n_p H_p - \sum n_r H_r$$

Reacțiile exoterme se pot defini ca fiind acele reacții în care entalpia totală a reactanților este mai mare decât entalpia totală a produșilor de reacție, variația de entalpie fiind mai mică decât zero ($\Delta H < 0$).

În mod analog, *reacțiile endoterme* sînt reacții în care entalpia totală a reactanților este mai scăzută decât cea a produșilor de reacție ($\Delta H > 0$).

În anul 1840 Hess enunță legea care-i poartă numele: *căldura absorbită sau degajată într-o reacție chimică este constantă și este determinată numai de starea inițială și de starea finală a sistemului, indiferent de calea urmată de reacție*.

Prin urmare, dacă o reacție are loc în mai multe etape, suma algebrică a căldurilor de reacție este egală cu căldura totală a reacției. Se constată că ecuația reacției globale se obține prin însumarea ecuațiilor reacțiilor intermediare.

De asemenea, *efectul termic global* se obține prin însumarea efectelor termice ale etapelor intermediare.

În reacțiile reversibile căldura reacției directe este egală cu căldura reacției inverse (*legea Lavoisier-Laplace*).

La dizolvarea unei substanțe într-un solvent apare un efect termic. Căldura degajată sau absorbită la dizolvarea unui mol de substanță într-o cantitate foarte mare de solvent se numește *căldură molară de dizolvare*. Căldura de dizolvare sau de neutralizare se calculează cu ajutorul formulei

$$\int \Delta H = Q/n,$$

unde $Q = m \cdot c \cdot \Delta t$ (căldura absorbită de soluție), iar n = numărul molilor de substanță care se dizolvă sau reacționează. Variațiile de energie care însoțesc reacțiile chimice se datoresc și ruperii legăturilor dintre atomii reactanților și formării de noi legături chimice între aceștia.

Prin urmare, variația de entalpie ΔH a unei reacții chimice este egală cu diferența dintre suma energiilor tuturor legăturilor care se rup și suma energiilor tuturor legăturilor care se formează:

$$\Delta H = \sum E_{\text{legături desființate}} - \sum E_{\text{legături formate}}$$

sau

$$\Delta H = \sum E_{\text{reactanți}} - \sum E_{\text{produs de reacție}}$$

Entropia se notează cu litera S și măsoară gradul de dezordine internă a unui sistem.

În cazul în care un sistem absoarbe într-un proces reversibil o anumită cantitate de căldură (Q), la o temperatură dată (T), variația de entropie este dată de raportul

$$\Delta S = Q/T.$$

Pentru a determina variația de entropie într-o reacție chimică, trebuie să se cunoască entropia fiecărei substanțe la temperatura la care are loc reacția, precum și numărul de moli din fiecare substanță participantă la reacție:

$$\Delta S = S_{\text{produs de reacție}} - S_{\text{reactanți}}$$

sau

$$\Delta S = \sum n_p S_p - \sum n_r S_r.$$

Convențional, ca și în cazul entalpiei, se ia în calcul *entropia standard*. În acest caz se poate scrie:

$$\Delta S = \sum n_p S_p^0 - \sum n_r S_r^0.$$

Neglijând variația de entalpie, o reacție chimică tinde să aibă loc în sensul creșterii entropiei. Partea de căldură de reacție care poate fi valorificată sub formă de lucru util se numește *energie liberă* și se notează cu ΔG :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S,$$

sau

$$\Delta G = \sum n_p G_p - \sum n_r G_r.$$

Termenul $T\Delta S$ reprezintă *energia de dezordine*. Variația entalpiei libere într-o reacție chimică exprimă relația între variația de entalpie și variația de entropie la o anumită temperatură, respectiv reprezintă interdependența dintre tendința sistemelor către un minim de energie și un maxim de dezordine.

În natură este posibilă transformarea energiei radiante în energie chimică prin *procesul de fotosinteză*. Aceasta constă în sinteza zaharidelor din dioxid de carbon și apă. Procesul fiind endoterm, se absoarbe o cantitate de energie radiantă care este stocată sub formă de energie chimică. În reacțiile biochimice un rol deosebit îl au legăturile fosfat din grupele fosfat. Legăturile fosfat pot fi bogate în energie (care presupun absorbția a aproximativ 33,5 kJ/mol), sau legături sărace în energie (aproximativ 17 kJ/mol). Principalul purtător de energie din toate celulele este compusul adenozintrifosfat care se notează în mod curent ATP.

2.1. INTRODUCERE ÎN TERMODINAMICA CHIMICĂ

2.1.1. Potrivit unor statistici, în fiecare an pe glob se produc aproximativ 5 miliarde tone de CO_2 .

a) Cum explicați „efectul de seră” datorat acumulării permanente a dioxidului de carbon în atmosfera terestră?

b) Ce cantitate de căldură ar primi planeta dacă un sfert din dioxidul menționat anterior ar proveni din arderea cărbunelui? ($\Delta H_{\text{fco}}^\circ = -393,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$).

*2.1.2. Cu mulți ani în urmă, se aprecia că rezervele mondiale de cărbune sînt de 7 000 miliarde tone iar cele de gaz metan ale României de 550 miliarde metri cubi. Pe de altă parte, oamenii planetei Pămînt consumă anual numai pentru producerea energiei aproximativ $3 \cdot 10^9$ tone de materiale combustibile. Pentru cît timp ar fi suficiente aceste rezerve fiecare în parte, dacă s-ar utiliza numai în scopul amintit? Cifrele rezultate din calcul pot fi adevărate? De ce?

*2.1.3. La arderea a $500 \text{ cm}^3 \text{ CH}_4$, 1 litru acetilenă, 0,1 kg antracit și 0,05 kg ulei, s-au obținut următoarele cantități de căldură: 4 754 calorii pentru metan, 14 kcal pentru acetilenă, $3,65 \cdot 10^6 \text{ J}$ pentru antracit și $1,675 \cdot 10^6 \text{ J}$ pentru ulei.

a) Să se scrie ecuațiile reacțiilor chimice de ardere a celor patru substanțe utilizînd, în acest scop, la început formulele generale ale categoriilor de substanțe din care fac parte fiecare din ele și apoi să se facă particularizările respective acolo unde este cazul.

b) Să se exprime puterea calorică a combustibililor menționați în jouli pe kilogram pentru substanțele solide și-n kilocalorii pe mol pentru cele gazoase.

c) Să se scrie cele patru substanțe în ordinea crescătoare a puterilor calorice.

2.1.4. Ce deosebire există între un sistem și o fază? Considerînd sistemul și faza ca fiind mulțimi, se cere relația de incluziune dintre ele și o reprezentare grafică simplă prin cercuri concentrice.

2.1.5. Se consideră sistemul bifazic format din motorină — apă și-l considerăm ca o mulțime formată din două elemente. În mod analog vom considera sistemul trifazic gheață-apă-vapori, ca fiind o altă mulțime, formată din trei elemente. Prin intersecția celor două mulțimi se obține un sistem sau o fază? Dar prin reuniunea lor? (Cum s-ar putea realiza practic acest sistem?)

2.1.6. Puterea calorică a unui amestec echimolecular format din alcool metilic și benzen este $q = 35\,740 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$. Știînd că prin arderea unui mol de benzen se degajă de 4,5 ori mai multă energie decît la arderea unui mol de alcool metilic, se cere căldura care se eliberează prin combustia unui amestec obținut din 64 g alcool și 39 g benzen.

Rezolvare:

Avînd în vedere noțiunea de amestec echimolecular se poate calcula căldura care se degajă la arderea unui mol de CH_3OH și respectiv a unui mol de C_6H_6 . Al doilea amestec nu este echimolecular.

$$M_{\text{CH}_3\text{OH}} = 32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$M_{\text{C}_6\text{H}_6} = 78 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

32 g CH_3OH + 78 g C_6H_6 = 110 g amestec echimolecular

Dacă 110 g amestec echimolecular conțin 32 g CH_3OH

1 000 g amestec echimolecular ———— A

$$A \approx 291 \text{ g } \text{CH}_3\text{OH}$$

Dacă 110 g amestec echimolecular conține 78 g C_6H_6

1 000 g amestec echimolecular ———— B

$$B \approx 709 \text{ g } \text{C}_6\text{H}_6$$

$$\frac{291}{32} \approx 9 \text{ moli } \text{CH}_3\text{OH}$$

$$\frac{709}{78} \approx 9 \text{ moli } \text{C}_6\text{H}_6$$

x = cantitatea de energie care se degajă la arderea unui mol de CH_3OH .

$$9x + 9 \cdot 4,5x = 35\,740 \text{ kJ}$$

$$49,5x = 35\,740$$

$$x = \frac{35\,740}{49,5} \approx 722,02 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ (pentru } \text{CH}_3\text{—OH),}$$

$$y = 4,5 \cdot 722,02 = 3\,249,09 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ (pentru } \text{C}_6\text{H}_6\text{).}$$

$$\frac{64}{32} = 2 \text{ moli } \text{CH}_3\text{OH}; \quad \frac{39}{78} = 0,5 \text{ moli } \text{C}_6\text{H}_6.$$

$$Q = 2 \cdot 722,02 + 0,5 \cdot 3\,249,09$$

$$Q = 1\,444,04 + 1\,624,545 = 3\,068,585 \text{ kJ}$$

2.1.7. Prin arderea unui mol de etan rezultă 370,4 kilocalorii, iar prin arderea unui mol de butan 687,8 kilocalorii. Să se exprime căldura degajată la arderea unui mol de alcan oarecare printr-o relație de forma $Q = ax + b$, unde x = numărul atomilor de carbon din moleculă.

Rezolvare:

$$x_1 = 2 \quad \text{C}_2\text{H}_6$$

$$x_2 = 4 \quad \text{C}_4\text{H}_{10}$$

$$\begin{cases} Q_1 = ax_1 + b \\ Q_2 = ax_2 + b \end{cases} \quad \begin{cases} Q_1 = 370,4 \text{ kcal;} \\ Q_2 = 687,8 \text{ kcal;} \end{cases} \quad \begin{cases} x_1 = 2 \\ x_2 = 4 \end{cases}$$

$$\begin{cases} 370,4 = 2a + b \\ 687,8 = 4a + b \end{cases}$$

$$\begin{cases} 2a = 370,4 - b \\ 2(370,4 - b) + b = 687,8 \end{cases}$$

$$\begin{cases} 740,8 - 2b + b = 687,8 \Rightarrow b = 53 \\ 2a = 370,4 - 53 \Rightarrow a = 158,7 \end{cases}$$

$$\begin{cases} Q = ax + b \\ Q = 158,7x + 53 \end{cases}$$

2.1.8. Să se calculeze puterea calorică a unui amestec carburant format din două părți masice de metanol și trei părți de etanol, știind cu aproximație că arderea completă a unui mol de CH_3OH degajă 710,6 kJ, iar 0,5 moli de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ eliberează 679,25 kJ.

2.1.9. La combustia unui amestec echimolecular de etan și propan cu masa de 3,7 g rezultă 188,8 kJ. Care este puterea calorică a amestecului?

*2.1.10. În două recipiente cu volume egale se află mase egale de CH_4 și respectiv H_2 . Se dă foc ambelor gaze. Care este raportul dintre cantitățile de căldură degajate la arderea celor două gaze?

Între căldurile lor de combustie există relația:

$$(\Delta H_{\text{CH}_4}^0 \approx 3 \Delta H_{\text{H}_2}^0).$$

2.1.11. Se arde un amestec de 5 m³ CH_4 și C_2H_2 , amestec care se află la 27°C și 1,8 atm. Știind că densitatea amestecului în condițiile de mai sus este 1,3 kg·m⁻³, să se calculeze cantitatea de căldură degajată la ardere.

Puterea calorică, $q_1 = 801,58 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ și respectiv $q_2 = 1254,55 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, pentru CH_4 și C_2H_2 .

Rezolvare: (Varianta 1)

Notăm cu $V_1 =$ volumul metanului și $V_2 =$ volumul acetilenei care formează amestecul

$$\rho = \frac{m}{V} \Rightarrow m = \rho V \Rightarrow m = 1,3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot 5 \text{ m}^3 = 6,5 \text{ kg}$$

$$\frac{p_0 V_0}{T_0} = \frac{pV}{T} \Rightarrow V_0 = \frac{pVT_0}{p_0 T} \Rightarrow V_0 = \frac{1,8 \cdot 5 \cdot 273}{1 \cdot 300} = 8,19 \text{ m}^3$$

$$1 \text{ kmol } \text{CH}_4 = 16 \text{ kg} \text{ și } 1 \text{ kmol } \text{C}_2\text{H}_2 = 26 \text{ kg}$$

Dacă 22,4 m³ CH_4 cântăresc 16 kg

$V_1 \text{ m}^3 \text{CH}_4$ ————— A kg

$$A = \frac{16 V_1}{22,4} = \frac{V_1}{1,4} \text{ kg de } \text{CH}_4.$$

Dacă 22,4 m³ C_2H_2 cântăresc 26 kg

$V_2 \text{ m}^3 \text{C}_2\text{H}_2$ ————— B kg

$$B = \frac{26 V_2}{22,4} = \frac{13 V_2}{11,2} \text{ kg de } \text{C}_2\text{H}_2$$

Formăm următorul sistem:
$$\begin{cases} V_1 + V_2 = 8,19 \\ \frac{V_1}{1,4} + \frac{13 V_2}{11,2} = 6,5 \end{cases}$$

Soluțiile sistemului sînt: $V_1 = 6,734 \text{ m}^3 = 6\,734 \text{ l CH}_4$

$V_2 = 1,456 \text{ m}^3 = 1\,456 \text{ l C}_2\text{H}_2$

$6\,734 : 22,4 = 300,625 \text{ moli de CH}_4$

$1\,456 : 22,4 = 65 \text{ moli de C}_2\text{H}_2$

$Q = 300,625 \cdot 801,58 + 65 \cdot 1\,254,55 \approx 322\,520,7 \text{ kJ}$

(Varianta II)

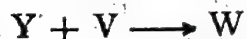
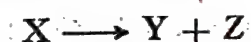
$$pV = \frac{m}{M} RT; \quad p = \frac{m}{V} \frac{RT}{M} = q \frac{RT}{M}; \quad M = 17,76 = \\ = \frac{x}{100} \cdot 16 + \frac{100-x}{100} \cdot 26.$$

82,4% CH_4 și 17,6% C_2H_2 în procente de volum. Volumul amestecului în condiții normale este $8,19 \text{ m}^3$.

$6,748 \text{ m}^3 \text{ CH}_4$ și $1,441 \text{ m}^3 \text{ C}_2\text{H}_2$ (c.n.)

$$\frac{6\,748}{22,4} \cdot (801,58) + \frac{1\,441}{22,4} \cdot (1\,254,55) = 322\,500 \text{ kJ.}$$

*2.1.12. Se consideră următoarea schemă:



Știind că $V = \text{H}_2\text{O}$, $Y =$ oxidul elementului cu masa atomică 40, iar $Z =$ oxidul elementului M , se cere:

- identificarea substanțelor din schemă;
- care din reacții sînt exoterme și care sînt endoterme?
- ce valori aproximative au temperaturile de reacție pentru prima, a treia și ultima ecuație din schema anterioară?

2.1.13. Într-o eprubetă se amestecă 8 g floare de sulf cu 14 g pilitură de fier. Pentru declanșarea reacției se furnizează amestecului o cantitate de căldură Q_1 . După aceea reacția decurge la incandescență eliberînd energia Q_2 .

- Ce compus chimic se formează în eprubetă?
- Care este valoarea raportului masic de amestecare a celor două elemente?
- De unde rezultă acest raport și de ce trebuie respectat?
- Ce relație există între Q_1 și Q_2 ?
- De ce nu s-a obținut un mol de substanță?

2.1.14. Într-un pahar cu soluție de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ așezat pe o plăcuță de lemn umed se toarnă soluție concentrată de sulfocianură de amoniu. Se constată că după încetarea reacției paharul rămâne fixat de plăcuță.

- Care este explicația acestui fenomen?
- Să se scrie ecuația termochimică a reacției.
- Ce volum de gaz se degajă în condiții normale dacă se consumă 200 g soluție de hidroxid cu concentrația de 34,2 %?

2.2. CĂLDURA DE REACȚIE

2.2.1. Ecuația stoechiometrică a unei reacții justifică cert conservarea energiei sau conservarea masei? Dați exemple. Ce deosebire există între o reacție chimică și o reacție nucleară din punct de vedere al legilor de conservare?

*2.2.2. 8,1725 grame de zinc reacționează cu soluție diluată de acid clorhidric la presiune constantă în condiții normale.

- Sistemul pierde sau câștigă energie? De ce?
- Care este bilanțul energetic al acestui sistem știind că dacă ar reacționa în condiții identice 0,5 atomi-gram de zinc variația de energie internă ar fi $\Delta U = -77,33 \text{ kJ}$, din care lucrul mecanic de expansiune reprezintă numai 1,254 kJ?
- Care este ecuația chimică, termochimică și stoechiometrică de combustie a gazului rezultat din reacția menționată mai înainte?

2.2.3. Prin arderea la presiune constantă a 1400 cm^3 monoxid de carbon se degajă 17,66 kJ. Care este cantitatea de căldură degajată, dacă se ard 2,5 moli de monoxid? Dar dacă s-ar combustiona 1,75 grame?

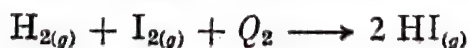
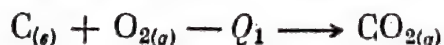
2.2.4. Într-o reacție termochimică notînd cu Q = căldura schimbată cu mediul înconjurător, ΔU = variația energiei interne a sistemului și cu ΔH = variația de entalpie, se cere să se justifice de ce următoarele două relații nu sînt adevărate:

$$Q_p = \Delta U$$

$$Q_v = \Delta H.$$

2.2.5. Dacă într-o reacție chimică entalpia reactanților este mai mare decît entalpia substanțelor rezultate, cum este reacția endotermă sau exotermă? Ce se întîmplă în cazul invers? De ce majoritatea reacțiilor care se produc spontan sînt reacții exoterme?

2.2.6. Se dau următoarele două ecuații termochimice:



- Care din ele este endotermă și care exotermă? De ce? (Justificările se vor face avînd în vedere diferența de mărime dintre entalpiile substanțelor reactante și entalpiile produșilor de reacție.)
- Ce credeți, există vreo deosebire cînd carbonul utilizat este diamant sau grafit?

*2.2.7. Se presupune că flacăra fierbinte care se obține prin arderea acetilenei într-un curent de oxigen are la bază combustia monoxidului de carbon. Cum explicați acest lucru? Din considerente energetice se cere importanța pe care o reprezintă pentru un furnal reacția de reducere a dioxidului de carbon.

2.2.8. Dacă în cazul unei reacții endoterme se raportează suma entalpiilor substanțelor ce rezultă la suma entalpiilor substanțelor care reacționează, cum va fi valoarea acestui raport?

*2.2.9. Prin trecerea vaporilor de apă peste cărbune incandescent la 600°C se obține „gazul de sinteză”. Știind că rezultă $1,4 \text{ m}^3$ de gaz măsurat în condiții normale de temperatură dar la presiunea de 4 atm, se cere:

- ecuația termochimică de obținere a „gazului de sinteză”;
- cantitatea de căldură care se consumă, menționând că pentru a obține un mol de oxid de carbon și unul de hidrogen, variația de entalpie a sistemului este $\Delta H = 131,225 \text{ kJ}$;
- care este deosebirea dintre „gazul de baltă” și „gazul de sinteză”?

2.2.10. La explozia unui amestec echimolecular de hidrogen și oxigen cu volumul de 28 m^3 rezultă vaporii de apă și o mare cantitate de căldură. Precizându-se că volumul amestecului de gaze a fost determinat la 39°C și $8/7 \text{ atm}$ și că variația de entalpie la sinteza unui mol de apă direct din elemente este $\Delta H = -241,604 \text{ kJ}$, se cer următoarele:

- entalpia standard de formare a apei în stare de vaporii H_f^0 , exprimată în calorii pe gram și în kilocalorii pe kilomol;
- energia care se degajă la explozie;
- volumul de gaz rămas în exces măsurat în aceleași condiții;
- cantitatea de energie calorică ce s-ar fi degajat în ipoteza că oxigenului îi corespundea o cantitate stoechiometrică de hidrogen.

Rezolvare:

$$a) \Delta H = -241,604 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = \frac{-241,604}{4,18} = -57,8 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

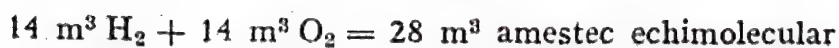
$$H_f^0 = \frac{-57800}{18} = -3211 \text{ cal} \cdot \text{g}^{-1}$$

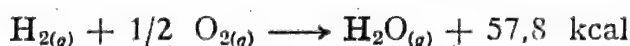
$$H_f^0 = \frac{-57,8}{0,001} = -57800 \text{ kcal} \cdot \text{kmol}^{-1}$$

$$b) \frac{p_0 \cdot V_0}{T_0} = \frac{p \cdot V}{T} \Rightarrow V_0 = \frac{p \cdot V \cdot T_0}{p_0 \cdot T}$$

$$V_0 = \frac{8/7 \cdot 28 \cdot 273}{1 \cdot 312} = 28 \text{ m}^3 \text{ amestec echimolecular măsurat la } 0^{\circ}\text{C}$$

și 1 atm.





$$\frac{14 \text{ m}^3 \text{ H}_2 = 14\,000 \text{ litri H}_2}{22,4 \text{ litri H}_2 \text{ ————— } 57,8 \text{ kcal}}$$

$$14\,000 \text{ litri H}_2 \text{ ————— } x$$

$$x = \frac{14\,000 \cdot 57,8}{22,4} = 36\,125 \text{ Kcal.}$$

c) $14 \text{ m}^3 : 2 = 7 \text{ m}^3 \text{ O}_2$ în exces, măsurat la 0°C și 1 atm .

$$\frac{p_0 V_0}{T_0} = \frac{pV}{T} \Rightarrow V = \frac{p_0 V_0 T}{p T_0}$$

$$V = \frac{1 \cdot 7 \cdot 312}{8/7 \cdot 273} = 7 \text{ m}^3 \text{ O}_2 \text{ în exces, măsurat la } 39^\circ\text{C} \text{ și } 8/7 \text{ atm.}$$

d) $14 \text{ m}^3 \text{ O}_2 = 14\,000 \text{ litri O}_2$

$$11,2 \text{ litri O}_2 \text{ ————— } 57,8 \text{ kcal}$$

$$14\,000 \text{ litri O}_2 \text{ ————— } y$$

$$y = \frac{14\,000 \cdot 57,8}{11,2} = 7\,225 \text{ kcal} = 30\,200,5 \text{ kJ.}$$

2.2.11. Molecula unei substanțe este mai stabilă atunci când entalpia ei de formare este mai mare sau atunci când este mai mică?

Care din următorii 4 dioxizi este mai stabil cunoscând că entalpiile lor standard de formare sînt:

$$\text{SO}_{2(g)} \quad H_f^\circ = -296,612 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

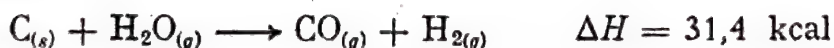
$$\text{SiO}_{2(s)} \quad H_f^\circ = -858,572 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{NO}_{2(g)} \quad H_f^\circ = 33,816 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{CO}_{2(g)} \quad H_f^\circ = -393,129 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

De ce fiecare element care intră în compoziția oxizilor amintiți are $H_f^\circ = 0$? Când există și excepții?

2.2.12. Care din următoarele reacții termochimice sînt adevărate (scrise corect)?



*2.2.13. Într-o bombă calorimetrică, la 25°C , se combustionează $1,84 \text{ g}$ de toluen lichid, înregistrîndu-se o creștere a temperaturii cu $6,23^\circ\text{C}$. Cunoscînd capacitatea calorică totală a calorimetrului ca fiind egală cu $12,54 \text{ kJ} \cdot \text{grad}^{-1}$ și neglijînd corecțiile, se cere să se calculeze căldura de ardere molară a toluenului.

2.2.14. Prin reducerea oxidului feric cu hidrogen se obține fier metalic și apă sub formă de vapori. Se cere:

a) Căldura de reacție, știind că $\Delta H_{f\text{Fe}_2\text{O}_3(s)}^0 = -829,73 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ și

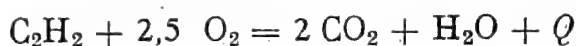
$$\Delta H_{f\text{H}_2\text{O}(g)}^0 = -241,604 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1};$$

b) căldura molară de vaporizare a apei, cunoscând $\Delta H_{f\text{H}_2\text{O}(l)}^0 = -285,5776 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

2.2.15. Știind că puterea calorică a acetilenei este egală cu $57\,955,7 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-3}$ și că entalpia de formare standard a dioxidului de carbon este $H_{f\text{CO}_2(g)}^0 = -393,129 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ iar a apei $H_{f\text{H}_2\text{O}(l)}^0 = -285,5776 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, se cere entalpia de formare standard a acetilenei.

Rezolvare:

Se scrie ecuația chimică de ardere a acetilenei în oxigen și apoi bilanțul energetic corespunzător.



$$Q = (H_2 + H_3) - H_1 \Rightarrow H_1 = H_2 + H_3 - Q$$

Dacă $1\,000 \text{ l C}_2\text{H}_2$ degajă $57\,955,7 \text{ kJ}$

$$22,4 \text{ l C}_2\text{H}_2 \text{ — } Q$$

$$Q = \frac{22,4 \cdot 57\,955,7}{1\,000} = 1\,298,2076 \text{ kJ}$$

$$H_2 = 2 \cdot (-393,129) = -786,258 \text{ kJ}$$

$$H_3 = -285,5776 \text{ kJ}$$

$$Q = -1\,298,2076 \text{ kJ (se pune semnul minus fiindcă reacția este exotermă)}$$

$$H_1 = -786,258 - 285,5776 + 1\,298,2076$$

$$H_1 = -1\,071,835 + 1\,298,2076$$

$$H_1 = 226,3726 \text{ kJ}$$

$$\text{Deci } H_1 = H_{f\text{C}_2\text{H}_2(g)}^0 = 226,3726 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

2.2.16. Să se calculeze puterea calorică a metanului, avînd la dispoziție următoarele entalpii de formare standard:

$$H_{f\text{CH}_4(g)}^0 = -74,822 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, H_{f\text{CO}_2(g)}^0 = -393,129 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \text{și}$$

$$H_{f\text{H}_2\text{O}(g)}^0 = -241,604 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

*2.2.17. Se dă: $H_{f\text{C}_2\text{H}_6(g)}^0 = -29,81 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, $H_{f\text{CO}_2(g)}^0 = -94,05 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, $H_{f\text{H}_2\text{O}(l)}^0 = -68,32 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$. Se cere să se calculeze puterea calorică a butanului în calorii pe mol, în kilocalorii pe metru cub și apoi să se exprime în Sistemul Internațional.

*2.2.18. Prin arderea unui mol de benzen rezultă $3\,264,406 \text{ kJ}$, iar prin arderea unui mol de naftalină cu $2\,052,554 \text{ kJ}$ mai mult. Să se calculeze căl-

dura de formare a benzenului și căldura de formare a naftalinei, precizând că $\Delta H_{f,CO_2}^0 = -393,129 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ și $\Delta H_{f,H_2O}^0 = -285,5776 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

2.2.19. Ciclohexena în prezența platinei suferă o reacție de disproporționare și trece cantitativ într-un amestec de ciclohexan și benzen. Căldura de ardere a unui mol de ciclohexenă este 3783 kJ, a unui mol de ciclohexan 3 948 kJ și a unui mol de benzen cu 650 kJ mai puțin decât a ciclohexanului. Se cere:

a) ecuația reacției chimice;

b) să se arate că sistemul format din produsele rezultante este mai stabil decât reactantul.

2.2.20. Căldura de hidrogenare a ciclohexenei este $\Delta H_1 = -119,348 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, iar a benzenului $\Delta H_2 = -208,164 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Arătați că în realitate benzenul este mai sărac în energie decât rezultă din structura limită Kekulé.

*2.2.21. Știind entalpia de formare standard a dioxidului de sulf $H_f^0 = -296,612 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ și a trioxidului de sulf $H_f^0 = -394,80 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, care va fi variația de entalpie a sistemului la arderea în oxigen a unui mol de SO_2 ? Dar la arderea a 8 g de dioxid? Reprezentați schematic obținerea SO_3 pornind de la sulf, avînd în vedere legea lui Hess.

2.2.22. Utilizînd legea lui Hess să se determine energia care însoțește oxidarea NO la NO_2 cunoscînd entalpiile celor doi oxizi ca fiind $H_f^0 = 90,288 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ pentru monoxid și $H_f^0 = 33,816 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ pentru dioxid.

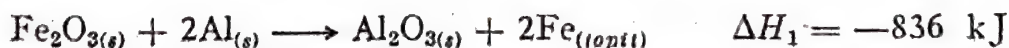
2.2.23. Să se precizeze tipul de reacții chimice ciclice pentru care este valabilă următoarea relație termodinamică:

$$\Delta H_1 + \Delta H_2 = 0$$

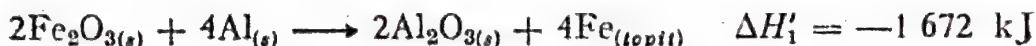
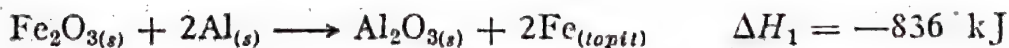
*2.2.24. Care este variația de entalpie la trecerea apei oxigenate în apă obișnuită, știind că pentru $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$, $H_f^0 = -285,577 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ și pentru $\text{H}_2\text{O}_{2(l)}$, $H_f^0 = -187,598 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$? Cum arată diagrama care poate fi folosită la calcularea entalpiei amintite?

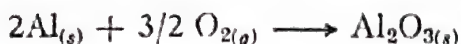
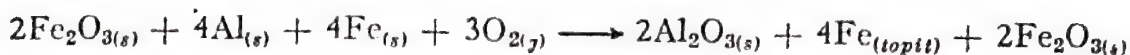
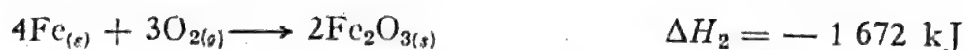
2.2.25. Să se calculeze energia care se degajă la hidrogenarea propenei, cunoscînd că entalpiile de formare standard ale propanului și propenei au următoarele valori: $20,398 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ pentru C_3H_8 și $-103,707 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ pentru C_3H_6 .

2.2.26. Calculați căldura ce se degajă la arderea a 108 g pulbere de aluminiu în oxigen avînd în vedere două reacții care urmează și entalpiile lor corespunzătoare:



Rezolvare:

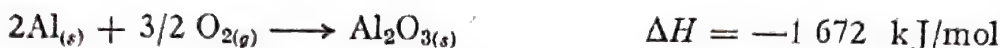




$$\Delta H' = \Delta H_1 + \Delta H_2 \Rightarrow \Delta H' = -1\,672 + (-1\,672) = -3\,344 \text{ kJ}$$

$$\Delta H' : 2 = \Delta H \Rightarrow \Delta H = (-3\,344) : 2 = -1\,672 \text{ kJ}$$

Deci:



Dacă $2 \cdot 27 \text{ g Al} \longrightarrow \Delta H$

$108 \text{ g Al} \longrightarrow \Delta H_3$

$$\Delta H_3 = \frac{108 \cdot \Delta H}{54} = 2 \cdot \Delta H = 2(-1\,672) = -3\,344 \text{ kJ}$$

S-a ajuns la acest rezultat, deoarece, conform legii lui Hess am înmulțit prima ecuație cu 2 și am adunat-o cu a doua.

*2.2.27. Cunoscând căldurile de combustie a $\text{CO} = -282,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, a $\text{H}_2 = -285,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ și a $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ de $-1\,367,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, să se determine căldura de formare a alcoolului etilic din gazul de sinteză.

2.2.28. Pornind de la elementele în stare gazoasă H_2 și O_2 , sinteza directă a apei în stare lichidă corespunde unei variații de entalpie $\Delta H_1 = -288,42 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, iar sub formă de vapori, $\Delta H_2 = -59,3 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$. Să se calculeze entalpia de vaporizare a apei. Dar de condensare a vaporilor de apă?

*2.2.29. Entalpiile de formare în condiții standard ale $\text{C}_6\text{H}_{14(l)}$, $\text{CO}_{2(g)}$ și $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$ sînt: $-47,52 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, $-94,05 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ și $-68,32 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$. Să se calculeze căldura de combustie a hexanului la presiune constantă și apoi la volum constant. După aceea, să se exprime rezultatele finale în kJ.

2.2.30. 250 ml soluție NaOH 2 m reacționează cu HCl sau HNO_3 și se determină calorimetric o căldură degajată de 28,63 kJ.

250 ml soluție HCl preparată prin introducerea a 42 ml soluție 37% HCl ($\rho = 1,19 \text{ g/cm}^3$) într-un balon cotat de 500 ml, reacționînd cu KOH degajă 14,51 kJ. Determinați căldura de neutralizare și explicați rezultatele obținute în cele două cazuri.

Rezolvare:

$$M_{\text{NaOH}} = 40 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

1 000 cm^3 sol. conțin $2 \cdot 40 \text{ g NaOH}$

250 cm^3 sol. ————— x

$$x = \frac{250 \cdot 2 \cdot 40}{1\,000} = 20 \text{ g NaOH}$$

$$E_{\text{NaOH}} = 40$$

20 g NaOH degajă 28,63 kJ

40 g NaOH — $y = 57,26$ kJ

Deci, $Q_1 = -57,26$ kJ/echivalent-gram de NaOH.

$$\rho = \frac{m}{V} \Rightarrow m = \rho V$$

$$m = 42 \text{ cm}^3 \cdot 1,19 \text{ g/cm}^3 = 49,98 \text{ g} \approx 50 \text{ g soluție}$$

100 g soluție conțin 37 g HCl

50 g soluție — $z = 18,5$ g HCl

500 cm³ sol. conțin 18,5 g HCl.

250 cm³ sol. — $q = 9,25$ g HCl

$$E_{\text{HCl}} = 36,5$$

9,25 g HCl degajă 14,51 kJ

36,5 g HCl — $w \approx 57,26$ kJ

Deci, $Q_2 = -57,26$ kJ/echivalent-gram de HCl. Valorile celor două călduri de neutralizare sînt identice, deoarece neutralizarea înseamnă de fapt $\text{H}_{(\text{aq})}^+ + \text{HO}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$.

2.2.31. 10 g soluție H_2SO_4 98% se dizolvă în apă formînd o soluție de concentrație 4,9% ($c = 4,18 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{grad}^{-1}$). Să se determine creșterea temperaturii dacă $\Delta H = -76,58 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ și căldura degajată la neutralizarea soluției cu hidroxid de sodiu.

2.2.32. 4 g NaOH se dizolvă în apă la 20°C și formează o soluție cu concentrația procentuală de 4% și $c = 4,18 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{grad}^{-1}$. Ce temperatură va avea soluția obținută dacă $\Delta H_{\text{dizolvare}} = -41,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$? Determinați căldura standard de formare a ionului $\text{HO}_{(\text{aq})}^-$, dacă se cunoaște că $\Delta H_{\text{fH}^+}^0 = 0$ și $\Delta H_{\text{fH}_2\text{O}}^0 = -285,84 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

*2.2.33. Pentru Fe_2O_3 , Al_2O_3 , $\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$ și $\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$ se dau următoarele valori ale căldurilor de formare: $241,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $285,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $836 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $1672 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. În funcție de stabilitatea substanțelor, să se precizeze ce căldură de formare corespunde fiecărei substanțe menționate anterior și apoi să se determine:

a) cantitatea de căldură degajată în reacția termitului, dacă se folosesc 27 g Al;

b) cantitatea de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ce trebuie neutralizată, pentru a se obține aceeași cantitate de căldură ca în reacția termitului;

c) cantitatea de apă ce poate fi vaporizată cu căldura rezultată dintr-una din cele două reacții.

2.2.34. Avem la dispoziție o cantitate de 171 g de zahăr, care se împarte în două părți egale. Cu jumătate din cantitatea de zahăr se prepară o soluție

decimolală iar cu cealaltă jumătate o soluție centimolală. La ce temperaturi vor îngheța fiecare din cele două soluții? (Se dă constanta crioscopică a apei $K_c = 1,86^\circ$). $\Delta T = K_c \frac{m}{M}$; m = masa de substanță dizolvată în 1 000 ml solvent.

*2.2.35. Se dizolvă 68,4 g zahăr în 200 g de solvent și se obține o soluție. Într-o cantitate dublă din același solvent se dizolvă 24 g de substanță A și se obține o a doua soluție. Ambele soluții fierb la aceeași temperatură. Care este masa moleculară a substanței A?

2.2.36. S-a calculat că la smulgerea celor 4 atomi de hidrogen din molecula de metan se consumă 1 655,28 kJ pentru fiecare mol de hidrocarbură.

a) Care este energia de legătură C—H?

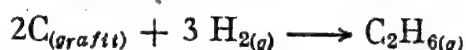
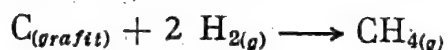
b) Precizând că disocierea se desfășoară în 4 trepte, ce credeți, variațiile de entalpie diferă de la o treaptă la alta?

2.2.37. Să se calculeze energia de legătură C—C, C=C și C≡C, știind că energiile de disociere ale tuturor legăturilor din moleculele de C_2H_6 , C_2H_4 și C_2H_2 sînt în ordine următoarele:

$\Delta H_1 = 2\,817,32 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta H_2 = 2\,261,38 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ și $\Delta H_3 = 1\,638,56 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Comparați între ele valorile obținute și trageți concluziile cuvenite despre tăria legăturilor respective.
(Se dă $\epsilon_{C-H} = 413,82 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\epsilon_{H-H} = 430,54 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.)

*2.2.38. Determinați prin calcul variația de entalpie la hidrogenarea etenei, cunoscînd următoarele valori ale energiilor de legătură: $\epsilon_{C-C} = 334,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\epsilon_{C=C} = 606,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\epsilon_{C-H} = 413,82 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ și $\epsilon_{H-H} = 430,54 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Comparați valoarea calculată de dumneavoastră cu cea găsită experimental, $\Delta H = -136,68 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ și justificați diferența.

2.2.39. Din carbon și hidrogen în condiții speciale se poate obține metan și etan conform reacțiilor:



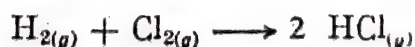
Găsiți variațiile aproximative de entalpie pentru cele două reacții făcînd bilanțul energiilor de legătură.

[$\epsilon_{C-C_{(grafit)}} = 717,706 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\epsilon_{C-H} = 413,82 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,

$\epsilon_{H-H} = 430,54 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ și $\epsilon_{C-C} = 334,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.]

*2.2.40. Demonstrați prin calcule termochimice că sinteza directă a acidului clorhidric din elemente este exotermă. ($\epsilon_{H-H} = 430,54 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\epsilon_{Cl-Cl} = 238,26 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\epsilon_{H-Cl} = 430,54 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.)

2.2.41. Din reacția a 6 g hidrogen cu o cantitate stoechiometrică de clor, s-a obținut acid clorhidric:



Se cere:

a) energia consumată la ruperea legăturilor din toate moleculele celor două elemente reactante;

b) energia care se eliberează la formarea legăturilor din moleculele de HCl;

c) surplusul de energie care se degajă și semnificația ei termochimică. ($\epsilon_{\text{H-H}} = 430,54 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\epsilon_{\text{Cl-Cl}} = 238,26 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\epsilon_{\text{H-Cl}} = 430,54 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$).

Rezolvare:



a) Energia consumată la ruperea tuturor legăturilor se obține adunând energia consumată la ruperea legăturilor din 3 moli de hidrogen cu energia consumată la ruperea legăturilor din 3 moli de clor.

$$E_1 = 3 \epsilon_{\text{H-H}} + 3 \epsilon_{\text{Cl-Cl}}$$

$$E_1 = 3 \cdot 430,54 + 3 \cdot 238,26$$

$$E_1 = 1\,291,62 + 714,78 = 2\,006,40 \text{ kJ consumați.}$$

b) Se are în vedere că rezultă 6 moli de acid clorhidric.

$$E_2 = 6 \epsilon_{\text{H-Cl}}$$

$$E_2 = 6 \cdot 430,54$$

$$E_2 = 2\,583,24 \text{ kJ degajați.}$$

c) Surplusul de energie reprezintă tocmai variația de entalpie a sistemului:

$$\Delta H = E_1 - E_2$$

$$\Delta H = 2\,006,40 - 2\,583,24$$

$\Delta H = -576,84 \text{ kJ}$ surplus și reprezintă variația de entalpie a sistemului la obținerea a 6 moli de HCl prin sinteză directă.

2.2.42. Energia de legătură pentru C—C este $81 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, pentru C=C este $146,5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ și $98,5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ pentru C—H. Căldura de formare a benzenului determinată experimental are valoarea $1\,310,4 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$. Să se calculeze energia de conjugare a moleculei de benzen, exprimând rezultatul în $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ și apoi în $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

2.3. ENTROPIA

2.3.1. De ce s-a crezut vreme îndelungată că reacțiile spontane sînt cele exoterme? Care sînt factorii primordiali după care putem să apreciem o reacție ca fiind spontană sau nu?

*2.3.2. Dizolvarea în apă a $1,71 \text{ kg}$ de zahăr face ca sistemul să absoarbă $27,588 \text{ kJ}$. Cît de mare este variația de entalpie la dizolvarea unui singur mol?

2.3.3. Care din următoarele 3 mărimi fizice nu pot fi măsurate direct: — energia internă, entalpia sau entropia?

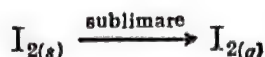
Cum se realizează experimental acest lucru?

2.3.4. Determinați constanta lui Boltzmann din relația $R = kN$, știind că $R = 8,315 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{kmol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Constanta k este raportată la o singură moleculă sau la un mol?

2.3.5. De ce la 0 K entropia cristalelor perfecte este egală cu zero? Ce legătură există între entropia unei substanțe și proprietățile ei fizice?

2.3.6. Sublimarea unei cantități de iod solid a condus la obținerea unui volum de 11 200 cm³ iod gazos, volum evaluat teoretic la 39°C și 4/7 atm, ce corespunde unei creșteri a entropiei de 35,948 J·grad⁻¹. Cu cât crește entropia unui mol de iod la sublimare?

Rezolvare:



Ar trebui să aducem volumul iodului în condiții normale de temperatură și presiune. Teoretic, acest lucru este posibil, însă practic, la 0°C și 1 atm, iodul se găsește sub formă de cristale și nu de gaz. Avem în vedere legea lui Avogadro, care spune că volume egale din gaze diferite, luate în aceleași condiții de temperatură și presiune conțin același număr de molecule. Să presupunem că tot la 39°C și 4/7 atm există 11 200 cm³ de hidrogen și conform legii lui Avogadro va conține același număr de molecule ca și 11 200 cm³ iod gazos aflat în aceleași condiții.

În continuare vom aduce volumul hidrogenului în condiții normale cu ajutorul ecuației generale:

$$\frac{p_0 V_0}{T_0} = \frac{p \cdot V}{T} \Rightarrow p_0 V_0 T = p V T_0 \Rightarrow V_0 = \frac{p V T_0}{p_0 T}$$

$$V_0 = \frac{4/7 \cdot 11\,200 \cdot 273}{1 \cdot 312} = 5600 \text{ cm}^3 = 5,6 \text{ l H}_2,$$

măsurat în condiții normale de temperatură și presiune. Acest volum de hidrogen conține același număr de molecule ca și 11 200 cm³ iod gazos, volum evaluat în condițiile specificate în enunț. (Chiar dacă volumul s-a micșorat numărul moleculelor rămâne același.)

$$22,4 \text{ l H}_2 \text{ — } 6,02 \cdot 10^{23} \text{ molecule}$$

$$5,6 \text{ l H}_2 \text{ — } x$$

$x \approx 1,5 \cdot 10^{23}$ molecule. Deci, volumul iodului gazos conține aproximativ $1,5 \cdot 10^{23}$ molecule și practic reprezintă 1/4 moli.

$$0,25 \text{ mol — } 35,948 \text{ J} \cdot \text{grad}^{-1}$$

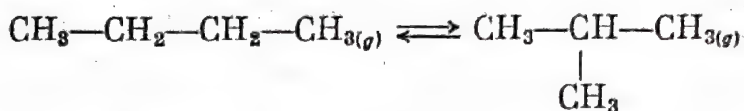
$$1 \text{ mol — } y$$

$$y = 143,792 \text{ J} \cdot \text{grad}^{-1}.$$

2.3.7. Prin hidratarea a 0,5 moli sulfat de cupru anhidru rezultă 124,75 g pentahidrat, iar entropia crește de la 56,639 J·grad⁻¹ la 152,57 J·grad⁻¹. Care sînt entropiile celor două substanțe exprimate în calorii pe mol·grad?

2.3.8. Într-o reacție de izomerizare a butanului cu randamentul de 50% se înregistrează o variație a entropiei $\Delta S_1^\circ = -154,66 \text{ J} \cdot \text{grad}^{-1}$. Știind că variația de entropie la izomerizarea stoechiometrică a unui singur mol este $\Delta S_2^\circ = -15,466 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{grad}^{-1}$, se cere cantitatea în grame de *n*-butan utilizată în reacție.

Rezolvare:



ΔS_2^0 pentru 1 mol

ΔS_1^0 — n'

$$n' = \frac{\Delta S_1^0}{\Delta S_2^0} \Rightarrow n' = \frac{-154,66}{-15,466} = 10 \text{ moli de izobutan}$$

La un randament de 100 % cei 10 moli de izobutan ar rezulta din 10 moli de *n*-butan. Dar randamentul este de 50 %:

$$n = \frac{100}{50} \cdot 10 = 20 \text{ moli de } n\text{-butan}$$

$$M_{\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3} = 58 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$20 \cdot 58 \text{ g} = 1160 \text{ g de } \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3.$$

*2.3.9. Substanțele reactante dintr-o reacție chimică sînt două lichide, iar produșii de reacție îi constituie patru moli de gaz și un solid. Care este valoarea aproximativă a variației de entropie în această reacție?

2.3.10. Prin descompunerea unui gaz în alte două gaze se înregistrează variația de entropie $\Delta S^0 \approx 50 \text{ cal} \cdot \text{grad}^{-1}$. Să se determine variația numărului de moli.

*2.3.11. Reacției de sinteză a apei îi corespunde o variație de entropie $\Delta S^0 = -44,308 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{grad}^{-1}$. Știind că la temperatura de 25°C și presiunea de 1 atm, entropia standard a apei este $S_{\text{H}_2\text{O}(l)}^0 = 188,518 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{grad}^{-1}$ și că în aceleași condiții, entropia standard a oxigenului este mai mare cu 74,404 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{grad}^{-1}$ decît entropia standard a hidrogenului, se cer entropiile celor două elemente.

2.3.12. Se tratează cu HCl o cantitate necunoscută de NaCN și rezultă un alt acid care cîntărește mai puțin cu 22 de grame decît cianura consumată. Pentru a vaporiza la temperatura de 25°C jumătate din cantitatea de acid rezultat se consumă o căldură latentă egală cu 13,94 kJ. Care este variația entropiei ce se înregistrează pentru a evapora întreaga cantitate de acid?

Rezolvare:



$$M_{\text{NaCN}} = 49 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$M_{\text{HCN}} = 27 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Notăm cu x = cantitatea de NaCN exprimată în grame.

Din 49 g NaCN rezultă 27 g HCN

$$x \text{ g NaCN} \text{ — } (x-22) \text{ g HCN}$$

$$27 \text{ } x = 49 \text{ } (x-22) \Rightarrow 27 \text{ } x - 49 \text{ } x = -1078$$

$$-22x = -1078/-1 \Rightarrow 22x = 1078 \Rightarrow x = \frac{1078}{22} = 49 \text{ g HCN}$$

$$\Delta S = \frac{L}{T}$$

L = căldura latentă de vaporizare,

T = temperatura absolută.

$$L = 2 \cdot 13,94 = 27,88 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 27880 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$T = 273 + 25 = 298 \text{ K}$$

Înlocuind în formula anterioară se obține:

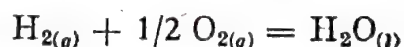
$$\Delta S = \frac{27880}{298} \approx 93,55 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{grad}^{-1}$$

2.3.13. La sinteza acidului clorhidric din clor și hidrogen s-a calculat entropia de reacție ca fiind $2,4 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{grad}^{-1}$. Cât de mare este variația entropiei exprimată în $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$ atunci când rezultă din reacție 73 g HCl? Dar atunci când rezultă $12,04 \cdot 10^{23}$ molecule?

*2.3.14. Două gaze diferite reacționează în raport echimolecular fără variație de volum și rezultă 2 moli de produs care este tot un gaz. Notând entropiile standard ale reactanților cu m respectiv cu n iar entropia standard a substanței rezultante cu p se cere să se calculeze variația de entropie a reacției despre care s-a discutat anterior la modul general.

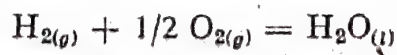
2.4. ENTALPIA LIBERĂ

2.4.1. Se dă reacția:



Să se calculeze energia de organizare a particulelor în condiții standard știind că $S_{\text{H}_{2(g)}}^0 = 130,416 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{grad}^{-1}$, $S_{\text{O}_{2(g)}}^0 = 204,820 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{grad}^{-1}$ și $S_{\text{H}_2\text{O}_{(l)}}^0 = 69,8896 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{grad}^{-1}$.

Rezolvare:



$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ$$

$T \Delta S^\circ$ = energia de organizare în condiții standard,

$$\Delta S^\circ = S_{\text{H}_2\text{O}_{(l)}}^0 - S_{\text{H}_{2(g)}}^0 - 1/2 S_{\text{O}_{2(g)}}^0$$

$$\Delta S^\circ = 69,8896 - 130,416 - 204,820/2 = -162,9364 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{grad}^{-1} \approx \\ \approx -0,163 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{grad}^{-1}.$$

$$T \Delta S^\circ = 298 (-0,163) = -48,574 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

*2.4.2. Să se determine entalpia liberă standard de formare a hidrogenului sulfurat din hidrogen și sulf având la dispoziție următoarele date: $S_{\text{H}_2(\text{g})}^\circ = 130,416 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{grad}^{-1}$, $S_{\text{S}(\text{s})}^\circ = 31,8934 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{grad}^{-1}$, $S_{\text{H}_2\text{S}(\text{g})}^\circ = 205,5724 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{grad}^{-1}$ și $H_{\text{fH}_2\text{S}(\text{g})}^\circ = -20,1476 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

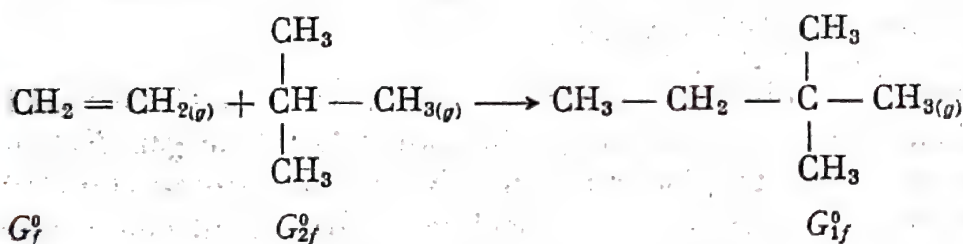
*2.4.3. La obținerea unui mol de SO_2 prin arderea sulfurului în oxigen se înregistrează o variație de entropie $\Delta S = 0,01116 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{grad}^{-1}$ și se consumă o energie de organizare egală cu $3\,325,8589 \text{ J}$. Se cere:

a) temperatura la care a avut loc reacția;

b) entalpia liberă de formare a dioxidului de sulf. ($H_{\text{fSO}_2(\text{g})}^\circ = -296,571 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$).

2.4.4. Din etenă și izobutan se obține 2,2-dimetilbutan. Variația de entalpie liberă a reacției este $\Delta G^\circ = -56,8062 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Entalpia liberă standard a etenei este $\Delta G_f^\circ = 68,0504 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, iar a izobutanului este mai mică de 230/499 ori decât a produsului de reacție. Care sînt entalpiile libere de formare standard ale ultimilor doi compuși?

Rezolvare:



$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta G^\circ = G_{1f}^\circ - G_f^\circ - G_{2f}^\circ \\ \Delta G_{2f}^\circ = \frac{G_{1f}^\circ}{\frac{230}{499}}, \quad \text{sau} \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} -56,8062 = G_{1f}^\circ - 68,0504 - G_{2f}^\circ \\ G_{2f}^\circ = \frac{G_{1f}^\circ}{\frac{230}{499}} \end{array} \right.$$

Rezolvarea acestui sistem conduce la:

$$G_{1f}^\circ = -9,614 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$G_{2f}^\circ = -20,8582 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

2.4.5. Entalpia liberă de formare ΔG° , se leagă de entalpia de formare ΔH° , de entropia ΔS° și de constanta de echilibru k , prin următoarele două relații:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln k$$

Să se arate că pentru două temperaturi diferite T_1 și T_2 există relația:

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right).$$

Rezolvare:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln k$$

Se poate scrie $\Delta H^\circ - T \Delta S^\circ = -RT \ln k$, apoi se împarte totul prin RT și după aceea se particularizează formula obținută pentru două cazuri arbitrare corespunzătoare temperaturilor T_1 și T_2 .

$$\frac{\Delta H^\circ}{RT} - \frac{T \Delta S^\circ}{RT} = - \frac{RT \ln k}{RT} \Rightarrow \frac{\Delta H^\circ}{RT} - \frac{\Delta S^\circ}{R} = -\ln k, \text{ sau}$$

$$\ln k = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT}$$

$$\ln k_1 = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT_1}$$

$$\ln k_2 = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT_2}$$

$$\ln k_1 - \ln k_2 = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT_1} - \frac{\Delta S^\circ}{R} + \frac{\Delta H^\circ}{RT_2}$$

$$\ln k_1 - \ln k_2 = \frac{\Delta H^\circ}{RT_2} - \frac{\Delta H^\circ}{RT_1}$$

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right).$$

*2.4.6. Într-un calorimetru se efectuează reacția dintre 6,53 g Zn și sulfat de cupru și se determină în acest caz o căldură degajată de 5,57 kcal. Dacă în același calorimetru se introduce o pilă Daniell și-n circuitul exterior se leagă un motor electric funcționând în condiții reversibile, se măsoară în calorimetru o căldură degajată de 490 calorii. Să se determine în acest caz:

a) entalpia liberă și semnificația acesteia;

b) forța electromotoare standard (f.e.m.) a pilei Daniell.

2.4.7. O reacție este spontană, deci termodinamic posibilă dacă $\Delta G^\circ < 0$.

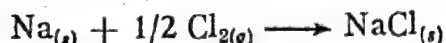
a) Cum trebuie să fie variația de entalpie și de entropie ca să se respecte inegalitatea menționată? De unde deduceți acest lucru?

b) Amoniacul se obține industrial prin sinteză directă la 400°C și $\Delta G^\circ = +23,826 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. De ce este posibil?

2.4.8. Demonstrați cu ajutorul următoarelor date că reacția sodiului metalic cu clorul gazos este spontană de la stînga la dreapta: $\Delta H_{f, \text{NaCl}(s)}^\circ = -410,894 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $S_{\text{Na}(s)}^\circ = 50,996 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{grad}^{-1}$, $S_{\text{Cl}_2(g)}^\circ = -222,7522 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{grad}^{-1}$,

$$S_{\text{NaCl}(s)}^\circ = 72,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{grad}^{-1}.$$

Rezolvare:



$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$$

$$\Delta S^\circ = S^\circ_{\text{NaCl}_{(s)}} - S^\circ_{\text{Na}_{(s)}} - 1/2 S^\circ_{\text{Cl}_{2(g)}}$$

$$\Delta S^\circ = 72,314 - 50,996 - 222,7522/2 = -90,0581 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{grad}^{-1} \approx \\ \approx -0,09 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{grad}^{-1}$$

$$\Delta G^\circ = -410,894 - (298)(-0,04) = -410,894 + 26,82 = \\ = -384,074 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

2.4.9. a) De ce se spune că energia internă E , entalpia H , entropia S și entalpia liberă G sînt proprietăți extensive ale substanțelor?

b) Cine are entropia mai mare, cuarțul sau sticla de cuarț?

c) Cum variază entropia unui mol de apă la trecerea din starea solidă în starea lichidă și apoi sub formă de vapori? Corelați variația de entropie cu factorul determinant al stării de agregare.

***2.4.10.** Funcția termodinamică cunoscută sub denumirea de entalpie se definește matematic cu ajutorul următoarei formule:

$$H = E + p \cdot V. \text{ Să se arate că } \Delta H = \Delta E + p \cdot \Delta V \text{ și că } \Delta H = \Delta E + \\ + RT \Delta n.$$

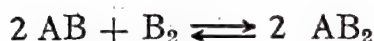
2.4.11. Care din următoarele afirmații sînt adevărate:

a) procesele spontane conduc sistemul spre o stare de echilibru;

b) la echilibru variația de entropie este nulă;

c) starea de echilibru corespunde unei valori minime a entalpiei libere.

2.4.12. O substanță de forma AB reacționează cu elementul B conform ecuației generale:



Ce anticipații pot fi făcute în legătură cu:

a) valența elementului A ;

b) starea de agregare a lui B ;

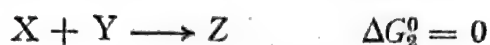
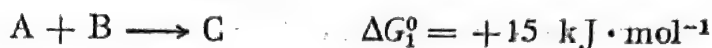
c) variația de entalpie liberă cînd viteza reacției de la stînga la dreapta este egală cu viteza reacției inverse.

***2.4.13.** Reacționează două substanțe și rezultă altele două conform schemei:



Dacă din întîmplare această reacție admite ambele soluții ale ecuației $x^2 - 10\,000 = 0$ ca valori numerice pentru variația de entalpie liberă exprimată în $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, ce se poate spune despre reacția menționată și cum trebuie scrisă ea corect?

2.4.14. Care din următoarele trei reacții se desfășoară spontan și care se află în stare de echilibru:



2.5. ENERGIA CHIMICĂ ȘI PROCESELE BIOLOGICE

2.5.1. Dacă se ard x grame de glucoză se obține o cantitate de căldură a cărei valoare numerică exprimată în kJ este de 15,63 ori mai mare decât valoarea lui x .

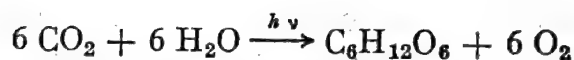
1) Se cere căldura care se degajă: a) prin arderea unui singur mol de glucoză; b) prin arderea a 0,036 kg.

2) De unde provine energia stocată în moleculele de glucoză?

2.5.2. Care este cantitatea maximă de glucoză ce poate fi sintetizată în procesul de fotosinteză din 5 moli de CO_2 ?

2.5.3. O plantă verde prepară x g $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$. Să se identifice x știind că este cu 42000 mg mai mic decât cantitatea masică de dioxid necesar.

Rezolvare:



$$M_{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} = 180 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$M_{\text{CO}_2} = 44 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Dacă 180 g $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ rezultă din $6 \cdot 44$ g CO_2

$$x \text{ g } \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \text{ — } A$$

$$A = \frac{6 \cdot 44 \cdot x}{180} = \frac{22}{15} x \text{ g } \text{CO}_2$$

Formăm ecuația:

$$x = \frac{22}{15} x - 42$$

Soluția este $x = 90$ g $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$.

*2.5.4. Raportul masic dintre dioxidul și oxigenul implicat în reacția de sinteză a unui glucid în prezența luminii, are valoarea 1,375. Se cere volumul de aer care încorporează oxigenul cu precizarea că el cântărește mai puțin cu 60 de grame decât dioxidul consumat. (Oxigenul în aer, 1/5 în volume.)

2.5.5. Clorofila A, clorofila B și hemina corespund în ordinea enumerării următoarelor formule brute: $\text{C}_{55}\text{H}_{72}\text{O}_5\text{N}_4\text{Mg}$, $\text{C}_{55}\text{H}_{70}\text{O}_6\text{N}_4\text{Mg}$ și $\text{C}_{34}\text{H}_{32}\text{O}_4\text{N}_4\text{FeCl}$. Se cere:

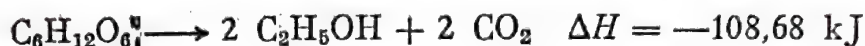
a) culoarea acestor pigmenți, unde-i întâlnim și rolul pe care-l îndeplinesc;

b) la început fără calcule și apoi să se verifice cu ajutorul calculelor cu cât este mai greu un mol de clorofilă *B* decât molul de clorofilă *A*;

c) procentul de metal pentru fiecare din cele trei substanțe.

*2.5.6. Prin arderea completă a 90 g $C_6H_{12}O_6$ se eliberează 1 433,74 kJ. Să se calculeze energia necesară în procesul de asimilație clorofiliană pentru a fixa din aer 20 g CO_2 .

2.5.7. Să se calculeze căldura care se degajă la fermentația completă a 200 kg de must dulce cu concentrația procentuală de 45% glucoză, știind că:



2.5.8. Câte grame de acid lactic se obțin dintr-o cantitate de 72 g glucoză, care fermentează pe jumătate?

*2.5.9. Prin arderea completă a unui singur mol de glucoză într-o bombă calorimetrică se înregistrează o variație de entalpie $\Delta H = -2\,817,32 \text{ kJ}$. Știind că variația de entalpie liberă care însoțește reacția este $\Delta G = -2\,867,48 \text{ kJ}$, se cere energia de organizare a particulelor.

2.5.10. Ce substanță se formează în mușchi după un efort fizic brusc cu cantități insuficiente de oxigen? Care este reacția și cum se degradează produsul respectiv în condiții aerobe?

2.5.11. Fermentația alcoolică este un proces exoterm care se desfășoară în mai multe etape. La început monozaharidele sunt transformate în esteri ai acidului ortofosforic cu ajutorul ATP-ului, care îndeplinește funcția de coenzimă. Se cere:

a) schema simplificată a reacției de transformare a *D*-fructofuranozei în diester 1,6;

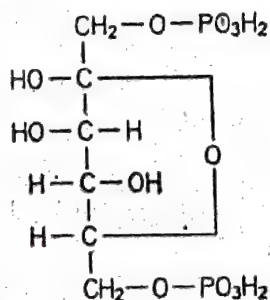
b) conținutul procentual în fosfor al diesterului și numărul resturilor fosforice din 34 g de diester;

c) care din cei doi acizi ATP și ADP au un conținut energetic mai mare și de ce?

Rezolvare:

a) $D\text{-glucoză} + 2 \text{ ATP} \longrightarrow 1,6\text{-difosfat de fructofuranoză} + 2 \text{ ADP}$;

b) Formula structurală a 1,6-difosfatului de fructofuranoză este următoarea:



Formula brută: $C_6H_{14}O_{12}P_2$

$M_{C_6H_{14}O_{12}P_2} = 340 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Dacă 340 g $C_6H_{14}O_{12}P_2$ conțin 62 g P

100 g $C_6H_{14}O_{12}P_2$ — x

$$x = \frac{100 \cdot 62}{340} \approx 18,23 \text{ g P (Deci } 18,23\% \text{ P).}$$

Dacă 340 g $C_6H_{14}O_{12}P_2$ conțin $6,02 \cdot 10^{23}$ molecule

34 g $C_6H_{14}O_{12}P_2$ — y

$$y = \frac{34 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}}{340} = 6,02 \cdot 10^{22} \text{ molecule.}$$

Deoarece o singură moleculă conține 2 resturi fosforice înseamnă că 34 g de diester vor conține $2 \cdot 6,02 \cdot 10^{22} = 12,04 \cdot 10^{22}$ resturi.

c) Are un conținut energetic mai mare ATP-ul deoarece conține 3 grupe fosfat spre deosebire de ADP care conține numai două.

***2.5.12.** În mod curent reacția cunoscută sub denumirea de *fosforilare* este o reacție ce se desfășoară cu eliminare de apă și are loc cu absorbție de energie fiind catalizată de enzime. Energia absorbită este stocată în legăturile fosfat și apoi poate fi eliberată prin hidroliză. Dacă molecula unui compus posedă o legătură fosfat „bogată” în energie și alta „săracă”, ambele totalizând pentru doi moli de substanță suma de 102 kJ iar produsul egal cu cifra 2312, se cere:

a) conținutul energetic aproximativ pentru fiecare din cele două tipuri de legături fosfat, care să rezulte din calcule folosind informațiile date;

b) relația aproximativă dintre cele două valori ale conținutului energetic.

2.5.13. Aproximativ 45% din energia care se eliberează prin oxidarea glucozei este stocată în ATP, iar restul se pierde sub formă de căldură. Câtă energie acumulează ATP-ul dacă se pierde 5500 de kJ?

2.5.14. Transformarea glicogenului în acid (+) lactic este un proces exoterm care furnizează energia necesară producerii travaliului muscular. Precizându-se că reacția poate să aibă loc și invers se pune întrebarea dacă această reacție inversă este tot exotermă? Să se scrie apoi cum poate fi transformat acidul piruvic în acid lactic și după aceea să se compare conținutul procentual în oxigen al celor doi acizi anticipând relația numai din calculul maselor moleculare.

3. ECHILIBRUL CHIMIC

3.1. LEGEA ACȚIUNII MASELOR

Breviar.

Pentru reacția $aA + bB \xrightleftharpoons[v_2]{v_1} cC + dD$ la echilibru, atunci când $v_1 = v_2$.

$$K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}; \Delta n = c + d - (a + b).$$

$$K_p = K_c(RT)^{\Delta n} = K_x(p)^{\Delta n}.$$

3.1.1. Se consideră reacția $A + B \xrightleftharpoons[v_2]{v_1} C$ (toate substanțele sînt gazoase).

Volumul *vasului* în care are loc reacția se reduce la jumătate.

În ce sens se deplasează echilibrul? (Explicație cinetică). Prezentați expresia constantei de echilibru K_c precum și unitățile ei de măsură.

Rezolvare: $v_1 = k_1[A][B]$; $v_2 = k_2[C]$. În cazul reducerii volumului vasului, presiunile parțiale se dublează. Considerînd că unitățile de măsură ale concentrațiilor sînt $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$, $v'_1 = k_1[2A][2B]$; $v'_2 = k_2[2C]$:

$v'_1 = 4 v_1$; $v'_2 = 2 v_2$. Viteza în sens direct crește de 4 ori, iar în sens invers numai de 2 ori. Echilibrul reacției se deplasează spre dreapta.

$$K_c = \frac{[C]}{[A][B]} \frac{\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}}{\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}}; \langle K_c \rangle = 1 \cdot \text{mol}^{-1}.$$

3.1.2. Pentru reacția $A + B \rightleftharpoons C$ s-a găsit $K_c = 10^{-3} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$. Care este relația între A, B și C? Care credeți că este mai mare, energia de activare în sens direct sau în sens invers?

3.1.3. Determinați concentrația substanței C în reacția:

$A + B \rightleftharpoons C + D$, cunoscînd concentrațiile la echilibru $[A] = 5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, $[B] = 8 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$; $[C] = [D]$ și $K_c = 4 \cdot 10^{-1}$.

Rezolvare:

$$K_c = \frac{[C][D]}{[A][B]}; \quad 4 \cdot 10^{-1} = \frac{[X]^2}{5 \cdot 8}$$

$$[X] = [C] = [D] = 4 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

3.1.4. Într-o reacție de echilibru de tipul $A + B \rightleftharpoons 2C$, concentrațiile de echilibru sînt $[A] = [C] = 1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, iar $[B] = 0,75 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Să se determine concentrațiile inițiale ale reactanților și valoarea constantei K_c .

Rezolvare:

| | | | | | | |
|----------------------------------|-------|---|----------|----------------------|----|---|
| | A | + | B | \rightleftharpoons | 2C | |
| Inițial (mol·l ⁻¹) | 0,5+1 | | 0,5+0,75 | | 0 | |
| Consumat (mol·l ⁻¹) | 0,5 | | 0,5 | | 0 | |
| Echilibru (mol·l ⁻¹) | 1 | | 0,75 | | 1 | $K_c = \frac{(1)^2}{(1) \cdot (0,75)} = 1,33$ |

$\langle K_c \rangle$ adimensional; $\Delta n = 0$.

3.1.5. Să se determine valoarea constantei de echilibru K_c și unitățile ei de măsură pentru reacția $A + B \rightleftharpoons 2C$, dacă se cunosc concentrațiile la echilibru $[A] = [B] = 2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, iar randamentul de transformare este 25%.

Rezolvare:

$$x = \text{conc. inițială } [A] = [B]; \quad x - \frac{25x}{100} = 2;$$

$$x = 2,66 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}.$$

| | | | | | | |
|-------------------------|--------|---|--------|----------------------|--------|--|
| | A | + | B | \rightleftharpoons | 2C | |
| I(mol·l ⁻¹) | 2,66 | | 2,66 | | 0 | |
| C(mol·l ⁻¹) | 2,66—2 | | 2,66—2 | | 0 | |
| E(mol·l ⁻¹) | 2 | | 2 | | 2·0,66 | $K_c = \frac{(1,32)^2}{2 \cdot 2} \approx 0,44.$ |

3.1.6. Pentru reacția $A + B \rightleftharpoons 2C + D$, s-a lucrat cu un amestec de A și B în raport molar 1 : 2. Să se determine expresia constantei de echilibru.

3.1.7. Pentru reacția de echilibru de obținere a COCl_2 s-a lucrat cu 2 mol·l⁻¹ de CO, respectiv Cl_2 . Știind că la echilibru s-au obținut 0,4 mol·l⁻¹ COCl_2 să se determine procentul de CO transformat și valoarea constantei de echilibru.

3.1.8. Pentru reacția $A \rightleftharpoons 3B + C$ s-au luat în lucru 2 mol·l⁻¹ substanță A. Știind că la echilibru s-au găsit 0,5 mol·l⁻¹ substanță A, să se determine valoarea constantei K_c .

3.1.9. Se introduc 0,5 mol HI într-un recipient cu volumul de 2 l. Știind că reacția de descompunere a HI decurge conform ecuației $2 \text{HI} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{I}_2$ și că $K_c = 2 \cdot 10^{-2}$, să se determine compoziția în procente de volum a amestecului gazos rezultat și densitatea absolută a acestui amestec în condiții normale

Rezolvare:

| | | | | | | |
|--------------------------|--------|----------------------|----------------|---|----------------|---|
| | 2 HI | \rightleftharpoons | H ₂ | + | I ₂ | |
| I(mol·l ⁻¹) | 0,5:2 | | 0 | | 0 | |
| C(mol·l ⁻¹) | x | | 0 | | 0 | |
| E (mol·l ⁻¹) | 0,25—x | | $\frac{x}{2}$ | | $\frac{x}{2}$ | $K_c = 2 \cdot 10^{-2} = \frac{\left(\frac{x}{2}\right)^2}{(0,25 - x)^2}$ |

$x = 0,05 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$; La echilibru: $0,2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{HI}$, $0,025 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{H}_2$ și $0,025 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{I}_2$. Compoziția în procente de volum: 10 % H_2 , 10 % I_2 , 80 % HI .

$$\bar{M} = \frac{0,2}{0,25} \cdot 128 + \frac{0,025}{0,25} \cdot 2 + \frac{0,025}{0,25} \cdot 254 = 128;$$

$$\rho = \frac{128}{22,4} = 5,71 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1};$$

3.1.10. În reacția $\text{PCl}_5 \rightleftharpoons \text{PCl}_3 + \text{Cl}_2$ la echilibru, densitatea absolută a amestecului gazos obținut este $\rho = 6 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ (condiții normale). Să se determine K_c și procentul de PCl_5 transformat.

3.1.11. Pentru reacția de descompunere a PCl_5 la 200°C și 1 atm, gradul de descompunere α al PCl_5 este 0,8. Să se determine densitatea amestecului gazos la echilibru în condițiile de mai sus.

3.1.12. Considerînd că într-un reactor se introduc a moli H_2 și b moli N_2 , să se găsească relația după care se calculează valoarea constantei K_c pentru reacția $\frac{3}{2} \text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{N}_2 \rightleftharpoons \text{NH}_3$.

3.1.13. Prezentați expresia constantei de echilibru K_c pentru reacția $\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{NO} + \frac{1}{2} \text{O}_2$, cunoscînd că se lucrează cu un randament al descompunerii de $x\%$ pentru a moli NO_2 inițial. (Aplicație numerică $x = 80\%$, volumul vasului 10 l; $a = 2$ moli.)

3.1.14. În reacția dintre H_2 și I_2 pentru obținerea HI după reacția $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2 \text{HI}$ s-au găsit la echilibru 4 moli H_2 , 0,5 moli I_2 și 10 moli de HI .

a) Să se calculeze raportul molar $\text{H}_2 : \text{I}_2$ la începutul reacției.

b) Să se calculeze compoziția la echilibru în cazul în care amestecul inițial conține 4 moli H_2 și 4 moli I_2 .

3.1.15. Pentru reacția de esterificare dintre acidul acetic și alcoolul etilic la temperatura de 25°C , $K_c = 4$. Să se determine limitele între care variază concentrația esterului la echilibru, dacă raportul molar acid : alcool din amestecul inițial variază între următoarele limite: de la 1:3 la 2:3.

3.1.16. Pentru reacția $\text{A}_2\text{B}_4 \rightleftharpoons 2 \text{AB}_2$ s-au găsit la echilibru 4 moli AB_2 . Să se determine K_c știind că s-au luat în lucru 3 moli A_2B_4 .

3.1.17. În reacția $3 \text{AB} \rightleftharpoons 2 \text{A} + \text{AB}_3$ din $4 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ AB existenți inițial au mai rămas la echilibru $2,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Să se determine valoarea constantei de echilibru K_c .

3.1.18. Se consideră următoarea reacție $2\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons 2\text{C}$. Să se stabilească relațiile după care se vor putea calcula constantele K_c și K_p .

Rezolvare: Se urmărește completarea tabelului

| | 2A | + | B | \rightleftharpoons | 2C | Total |
|--------|------|---|-----|----------------------|----|-----------|
| I(mol) | a | | b | | 0 | |
| C(mol) | 2x | | x | | 0 | |
| E(mol) | a-2x | | b-x | | 2x | a + b - x |

$$K_c = \frac{\left(\frac{2x}{v}\right)^2}{\left(\frac{a-2x}{v}\right)^2 \left(\frac{b-x}{v}\right)} = \frac{4x^2v}{(a-2x)^2(b-x)}$$

$$K_p = \frac{p_c^2}{p_A^2 p_B} = \frac{\left(\frac{2x}{a+b-x}p\right)^2}{\left(\frac{a-2x}{a+b-x}p\right)^2 \left(\frac{b-x}{a+b-x}p\right)} = \frac{4x^2(a+b-x)}{(a-2x)^2(b-x) \cdot p}$$

(p reprezintă presiunea totală).

3.1.19. Dați exemplu de o reacție la care $K_p = \frac{K_c}{RT}$.

Indicație. $2A \rightleftharpoons B$. Se observă că $\Delta n = -1$.

3.1.20. Pentru reacția $3H_2 + N_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ se calculează K_p . Pentru aceeași reacție, dar scrisă sub forma $\frac{3}{2}H_2 + \frac{1}{2}N_2 \rightleftharpoons NH_3$, calculând K'_p se observă că are valoare diferită de K_p . Să se arate:

a) care este relația între K'_p și K_p .

b) Ce implicații au în calcule aceste două valori total diferite. Căutați un alt exemplu și verificați dacă randamentul reacției este diferit pentru cele două cazuri.

3.1.21. Pentru reacția $A + B \rightleftharpoons 2C + D$ s-a lucrat cu un amestec echimolecular de A și B (2 moli \cdot l $^{-1}$ din fiecare reactant). Știind că se consumă 50% din fiecare reactant, să se determine valorile constantelor K_c și K_p , știind că la echilibru există o presiune de 2 atm.

3.1.22. Pentru reacția $CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3H_2$ (toate substanțele în stare gazoasă), știind că se iau în lucru a kmoli CH_4 și $1,5a$ kmoli H_2O într-un volum de 2 m 3 și presiunea de 1 atm în momentul echilibrului să se precizeze formulele de calcul pentru K_c și K_p .

3.2. FACTORII CARE INFLUENȚEAZĂ ECHILIBRUL CHIMIC

Breviar.

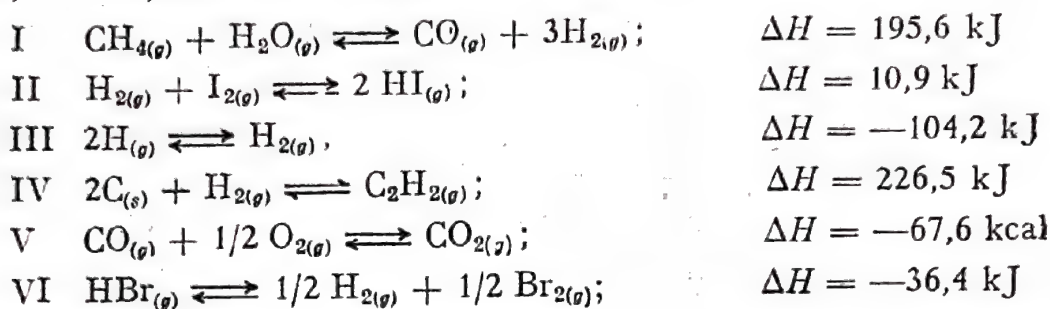
Principiul lui Le Chatelier: „la modificarea uneia dintre condițiile de echilibru (temperatură, presiune, concentrație), echilibrul se deplasează în așa mod încât să diminueze cât mai mult posibil modificarea provocată”.

3.2.1. Considerăm reacția $2A + B \rightleftharpoons C$. Precizați cum se va deplasa echilibrul acestei reacții, dacă toți reactanții sînt în stare gazoasă și:

- se introduce reactant A;
- se scoate produs de reacție C;
- se mărește presiunea;
- se mărește volumul vasului.

3.2.2. Să se stabilească în ce sens evoluează echilibrele următoarelor reacții, dacă (separat) asupra fiecărei reacții se aplică:

- o mărire de temperatură;
- o micșorare de presiune.

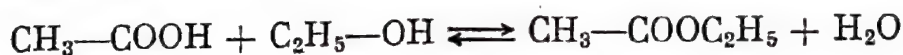


3.2.3. În reacția de esterificare dintre $\text{CH}_3\text{—COOH}$ și $\text{C}_2\text{H}_5\text{—OH}$, după stabilirea echilibrului, la temperatura de 25°C , în amestecul final se găsesc 0,333 moli acid, 0,333 moli alcool, 0,667 moli ester și 0,667 moli apă. Ce cantități de ester vor fi în amestecul final dacă se pornește de la următoarele amestecuri:

- 1 mol acid și 2 moli alcool;
 - 1 mol acid, 2 moli alcool și 2 moli apă;
 - 1 mol acid, 2 moli alcool, 1 mol ester și 2 moli apă.
- Interpretați rezultatele prin principiul lui Le Chatelier.

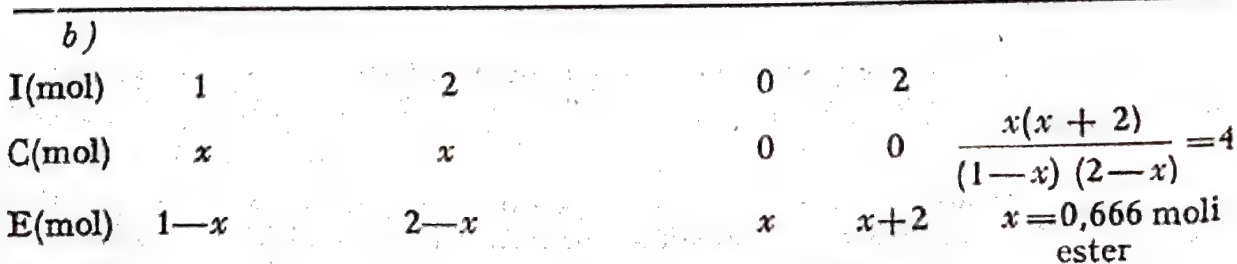
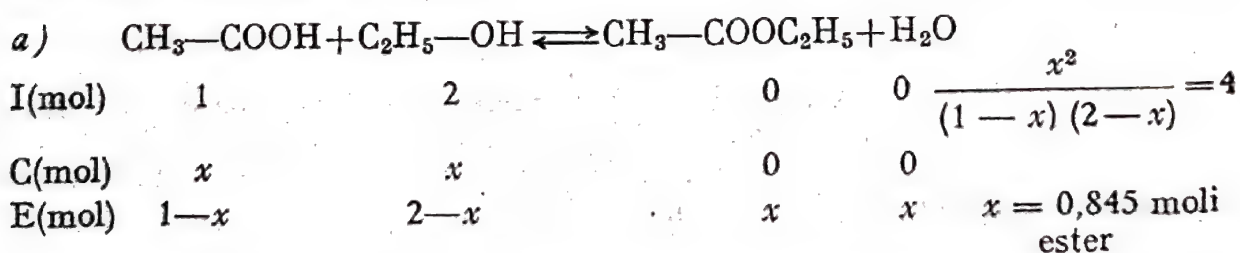
Rezolvare:

Se determină constanta de echilibru a reacției:



$$K_c = \frac{0,667 \cdot 0,667}{0,333 \cdot 0,333} = 4 \text{ (adimensional).}$$

În toate cele trei cazuri constanta va avea aceeași valoare:



c)

| | | | | | |
|--------|-------|-------|-------|-------|--|
| I(mol) | 1 | 2 | 1 | 2 | |
| C(mol) | x | x | 0 | 0 | $\frac{(x+1)(x+2)}{(1-x)(2-x)} = 4$ |
| E(mol) | $1-x$ | $2-x$ | $x+1$ | $x+2$ | $x = 0,44$ $1+0,44 = 1,44$ moli ester |

Conform principiului lui Le Chatelier, introducerea în sistem a produşilor de reacţie face ca echilibrul să se deplaseze spre stînga, deci se va obţine (în urma reacţiei) mai puţin ester.

3.2.4. Măsurînd densitatea vaporilor în sistem s-a constatat că la temperatura de 1200 K şi la presiunea de 1 atm, din 8 molecule de I_2 , una este disociată, iar la temperatura de 1400 K şi aceeaşi presiune, din 8 molecule disociază 3,6 molecule.

a) Să se calculeze constanta de echilibru K_p la cele două temperaturi, să se discute efectul temperaturii asupra echilibrului şi să se calculeze compoziţia procentuală a celor două amestecuri la echilibru. Precizaţi dacă reacţia este exotermă sau endotermă.

b) Care va fi gradul de disociere la temperatura de 1400 K şi presiunea de 0,5 atm? Interpretaţi rezultatul pe baza principiului lui Le Chatelier.

c) Să se calculeze constanta de echilibru K_p pentru reacţia de obţinere a I_2 din atomii de iod la 1400 K şi 1 atm.

Rezolvare:

a)

| | | |
|--------|-----------------------------|-----------|
| | $I_2 \rightleftharpoons 2I$ | Total |
| I(mol) | 1 | 0 |
| C(mol) | α | 0 |
| E(mol) | $1-\alpha$ | 2α |
| | $1+\alpha$ | |

$$K_p = \frac{\left(\frac{2\alpha}{1+\alpha} \cdot p \right)^2}{\frac{1-\alpha}{1+\alpha} \cdot p} = \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2} \cdot p,$$

relaţia care se aplică pentru orice temperatură.

— Pentru 1200 K

$$\alpha_{1200\text{ K}} = \frac{1}{8} = 0,125; \quad K_{p,1200\text{ K}} = 0,0635 \text{ atm.}$$

Compoziţia procentuală a amestecului: 77,8% I_2 , 22,2% I.

— Pentru 1400 K

$$\alpha_{1400\text{ K}} = \frac{3,6}{8} = 0,45; \quad K_{p,1400\text{ K}} = 1,0156 \text{ atm.}$$

% $I_2 = 37,9\%$; % I = 62,1%. Procentul de I_2 scade, echilibrul se deplasează spre dreapta, reacţia este endotermă.

b) La temperatura de 1400 K și 0,5 atm

$$K_p = \frac{4\alpha^2 p}{1 - \alpha^2}, \text{ unde } K_p = 1,0156 \text{ atm și } p = 0,5 \text{ atm.}$$

$\alpha = 0,58$. Scăderea presiunii a favorizat deplasarea echilibrului spre dreapta, rezultat care este conform principiului lui Le Chatelier.

c) $2 \text{ I} \rightleftharpoons \text{I}_2$

$$K'_{p1400 \text{ K}} = \frac{p_{\text{I}_2}}{(p_{\text{I}})^2} = \frac{1}{K_{p1400 \text{ K}}} = \frac{1}{1,0156} = 0,984 \text{ atm}^{-1}$$

3.2.5. Un amestec echimolecular format din 1 mol H_2 și 1 mol I_2 la 1000°C reacționează, constanta de echilibru avînd valoarea $K_c = 50$. Să se determine compoziția amestecului la echilibru, dacă amestecul inițial conține 1 mol H_2 , 1 mol I_2 și 0,5 moli HI . ($\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$).

3.2.6. Pornindu-se de la 1 mol CO și 1,5 moli H_2O , pentru reacția $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$, $K_p = 1,71$.

Să se calculeze care este modificarea în procente de volum a cantității de CO transformat, dacă amestecul inițial ar conține 1 mol CO , 1,5 moli H_2O și 0,5 moli CO_2 .

3.2.7. Într-o reacție $a + b \rightleftharpoons c$, după stabilirea echilibrului se introduce în recipient un gaz inert (toate substanțele sînt în stare gazoasă). Răspundeți la următoarele întrebări:

a) va crește presiunea în recipient?

b) se vor schimba presiunile parțiale ale componentelor la echilibru? (Exemplificați.)

c) concentrația lui c se va schimba?

d) se va modifica valoarea constantei K_p ?

3.2.8. S-a constatat că NO_2 dimerizează în proporție de 60 % sub o presiune de 1 atm și la o temperatură de 27°C . Știind că $\Delta H = -56,3 \text{ kJ}$ se cere:

a) să se indice sensul în care se deplasează echilibrul acestei reacții ($2 \text{ NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$)

— dacă se mărește temperatura;

— dacă se mărește presiunea.

b) să se calculeze K_c și K_p și să se indice unitățile lor de măsură, considerînd că se lucrează cu 1 mol NO_2 .

c) care va fi densitatea amestecului în momentul echilibrului.

Rezolvare:

a) Reacția este exotermă; echilibrul se deplasează spre stînga; se micșorează numărul de moli, deci deplasarea se face spre dreapta.

b) $2 \text{ NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$ Total

I(mol) 1 0

C(mol) α 0

E(mol) $1-\alpha$ $\alpha/2$ $\frac{2-\alpha}{2}$

$$K_p = \frac{\alpha(2-\alpha)}{(1-\alpha)^2}, \text{ unde } \alpha = 0,6.$$

deci

$$K_p = 1,3125 \text{ atm}^{-1}; K_c = \frac{K_p}{(RT)^{\Delta n}} = \frac{1,3125}{(0,082 \cdot 300)^{-1}} = 82,281 \cdot \text{mol}^{-1}$$

sau se poate calcula volumul vasului $pV = nRT$

$$V = \frac{nRT}{p} = \frac{\frac{2-\alpha}{2} \cdot 0,082 \cdot 300}{1} = 17,22 \text{ l.}$$

$$K_c = \frac{N_2O_4}{[NO_2]^2} = \frac{\frac{0,3}{17,22}}{\frac{(0,4)^2}{(17,22)^2}} = 32,281 \cdot \text{mol}^{-1}; \bar{M} = \frac{0,3}{0,7} \cdot 92 +$$

$$+ \frac{0,4}{0,7} \cdot 46 = 65,7; \rho = \frac{65,7}{22,4} = 2,93 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$$

3.2.9. Într-un recipient se află un amestec echimolecular de NH_3 și O_2 . După ce are loc reacția de oxidare pentru obținerea NO și se stabilește un echilibru, se constată că O_2 se află în procent de 7,7 % (procent de volum) în amestecul gazos final ($H_2O_{(g)}$). Se cere:

a) să se determine raportul molar $NH_3 : O_2$ după stabilirea echilibrului;

b) cunoscând că la oxidarea unui mol de NH_3 pentru obținerea N_2 , $\Delta H = -316,4 \text{ kJ}$, iar la obținerea NO , $H'_{NO} = +89,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, să se determine ΔH pentru reacția de mai sus ($4NH_3 + 5O_2 \rightleftharpoons 4NO + 6H_2O$) și să se studieze efectul măririi temperaturii asupra echilibrului.

3.3. ECHILIBRE ÎN SISTEME OMOGENE GAZOASE

A. REACȚII FĂRĂ MODIFICAREA NUMĂRULUI DE MOLI

B. REACȚII CU MODIFICAREA NUMĂRULUI DE MOLI

A. Reacții fără modificarea numărului de moli

3.3.1. Pentru reacția $A + B \rightleftharpoons C + D$ să se stabilească relațiile după care se calculează K_c , K_p și K_x .

Rezolvare:

| | A | B | \rightleftharpoons | C | D | Total |
|--------|-----|-----|----------------------|---|---|-------|
| I(mol) | a | b | | 0 | 0 | |
| C(mol) | x | x | | 0 | 0 | |
| E(mol) | a-x | b-x | | x | x | a+b |

unde a , b numărul de moli luați în lucru, iar x numărul de moli reacționați, respectiv rezultați.

$$K_c = \frac{\frac{x}{V} \cdot \frac{x}{V}}{\frac{a-x}{V} \cdot \frac{b-x}{V}} = \frac{x^2}{(a-x) \cdot (b-x)};$$

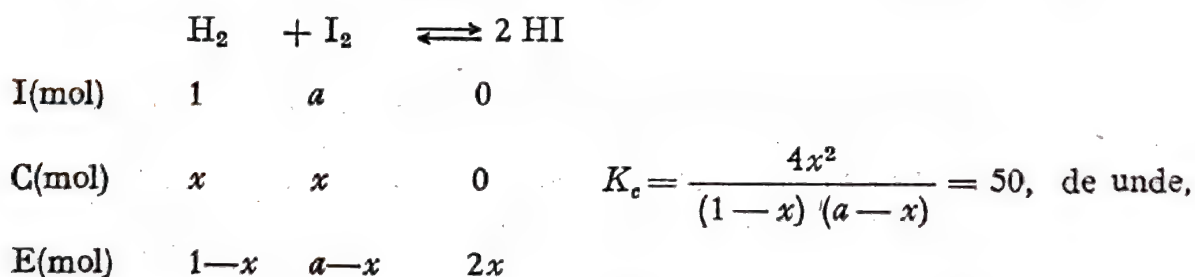
$$K_p = \frac{\frac{x}{a+b} \cdot p \cdot \frac{x}{a+b} \cdot p}{\frac{a-x}{a+b} \cdot p \cdot \frac{b-x}{a+b} \cdot p} = \frac{x^2}{(a-x) \cdot (b-x)};$$

$$K_x = \frac{\frac{x}{a+b} \cdot \frac{x}{a+b}}{\frac{a-x}{a+b} \cdot \frac{b-x}{a+b}} = \frac{x^2}{(a-x) \cdot (b-x)}.$$

Se observă că pentru reacțiile la care $\Delta n = 0$, $K_c = K_p = K_x$, mărimi adimensionale.

3.3.2. Pentru temperatura de 1000 K constanta de echilibru în reacția $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2 HI$ are valoarea $K_c = 50$. Considerînd că se lucrează cu 1 mol H_2 , să se calculeze numărul de moli de I_2 ce trebuie adăugați pentru ca x moli de H_2 să se transforme în HI (aplicație $x = 90\%$).

Rezolvare:



$$a = \frac{0,98 x^2 - x}{x - 1}; \text{ pentru } x = 0,9 \text{ se găsește valoarea lui } a = 1,548. \text{ Deci}$$

pentru o transformare de 90% din numărul de moli de I_2 în amestecul inițial va trebui să avem 1 mol de H_2 și 1,548 moli I_2 .

3.3.3. Să se arate că într-un sistem gazos aflat în echilibru, pentru care $\Delta n = 0$, masa moleculară medie nu depinde de deplasarea echilibrului (de poziția echilibrului).

Indicație. Demonstrația se va face cu ajutorul legii conservării masei și prin folosirea legilor echilibrului.

Rezolvare

a) Conform legii conservării masei: $n_1 + n_2 + \dots = n'_1 + n'_2 + \dots$

$$\Delta n = 0; \frac{m_1}{M_1} + \frac{m_2}{M_2} + \dots = \frac{m'_1}{M'_1} + \frac{m'_2}{M'_2} + \dots; \frac{m}{M} = \frac{m'}{M'};$$

dar pentru că $m = m'$, rezultă că $M = M'$.

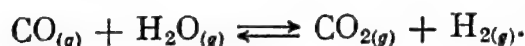
| | | | | |
|--------|-----------------|----------------------|---|-------|
| | b) 2 HI | \rightleftharpoons | H ₂ + I ₂ | Total |
| I(mol) | n | | 0 0 | |
| C(mol) | $n\alpha$ | | 0 0 | |
| E(mol) | $n(1 - \alpha)$ | | $\frac{n\alpha}{2}$ $\frac{n\alpha}{2}$ | n |

$$\bar{M} = \frac{n(1 - \alpha)}{n} M_{\text{HI}} + \frac{n\alpha}{2 \cdot n} M_{\text{H}_2} + \frac{n\alpha}{2n} \cdot M_{\text{I}_2} = (1 - \alpha) M_{\text{HI}} +$$

$$+ \frac{\alpha}{2} \cdot (M_{\text{H}_2} + M_{\text{I}_2}) = (1 - \alpha) M_{\text{HI}} + \frac{\alpha}{2} \cdot 2 M_{\text{HI}} = M_{\text{HI}}.$$

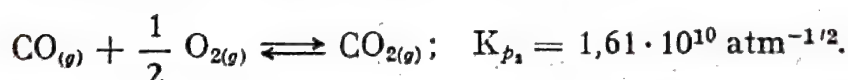
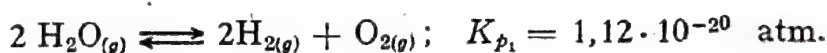
Deci masa moleculară medie este constantă (nu depinde de compoziția în procente de volum rezultată în urma descompunerii HI) și este egală cu masa moleculară a HI.

3.3.4. Se consideră reacția:



Să se calculeze compoziția amestecului gazos rezultat la echilibru (procente de moli), dacă se lucrează cu un amestec în care raportul molar $\text{CO} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1,5$.

Se mai cunosc constantele de echilibru K_p pentru reacțiile:



Toate măsurătorile au fost făcute la 1000 K și la presiunea de 1 atm.

Rezolvare:

$$K_p = \frac{p_{\text{CO}_2} \cdot p_{\text{H}_2}}{p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}}; \quad K_{p_1} = \frac{p_{\text{H}_2}^2 \cdot p_{\text{O}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}^2};$$

$$K_{p_2} = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{O}_2}^{1/2}}; \quad \sqrt{K_{p_1}} = \frac{p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{O}_2}^{1/2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}}; \quad K_p = \sqrt{K_{p_1}} \cdot K_{p_2}.$$

$$K_p = \sqrt{1,12 \cdot 10^{-20}} \cdot 1,61 \cdot 10^{10} = 1,71.$$



| | | | | | |
|--------|-------|---------|-----|-----|-----------------------------------|
| I(mol) | 1 | 1,5 | 0 | 0 | $\frac{x^2}{(1-x)(1,5-x)} = 1,71$ |
| C(mol) | x | x | 0 | 0 | $K_p = K_c = K_x$ |
| E(mol) | $1-x$ | $1,5-x$ | x | x | $x = 0,676$ |

Compoziția amestecului la echilibru:
0,324 moli CO (12,96%), 0,824 moli H₂O (32,96%), 0,676 moli CO₂ (27,04%)
și 0,676 moli H₂ (27,04%).

3.3.5. Pentru reacția $2\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons 3\text{C}$, lucrându-se cu a moli A și b moli B și consumându-se x moli substanță A, calculați K_c , K_p , K_x pentru reacția de mai sus și arătați egalitatea acestor constante.

3.3.6. Pentru reacția $3\text{A} \rightleftharpoons \text{B} + 2\text{C}$ s-au găsit la echilibru 1 mol $\cdot \text{l}^{-1}$ A, 1 mol $\cdot \text{l}^{-1}$ B și 2 moli $\cdot \text{l}^{-1}$ C. Să se determine numărul de moli de substanță A luați în lucru și valoarea constantei de echilibru K_c .

3.3.7. Pentru reacția $2\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons \text{C} + 2\text{D}$ constanta de echilibru K_c este 2,25, iar concentrațiile la echilibru sînt $[\text{A}] = 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, $[\text{B}] = 2 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, $[\text{C}] = 0,5 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Care va fi concentrația substanței D la echilibru? Care este raportul molar inițial?

3.3.8. Pentru reacția $\text{N}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}$ la 2500 K, $K_p = 10^{-4}$. Știind că într-un recipient cu volumul de 10 l, se introduc 4 moli N₂ și 96 g O₂, să se determine raportul molar al componentelor în momentul stabilirii echilibrului.

B. Reacții cu modificarea numărului de moli

3.3.9. Se consideră reacția de echilibru $2\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons \text{C}$. Stabiliți expresiile constantelor K_c , K_p , K_x și apoi folosind formulele acestor constante stabiliți relațiile de legătură între K_c , K_p , K_x (separat două câte două). Comparați rezultatul găsit cu relația cunoscută $K_p = K_c(RT)^{\Delta n} = K_x(p)^{\Delta n}$. (Unități fotosite: l, mol, atm.)

Rezolvare:

| | | | | | | |
|--------|--------|---|-------|----------------------|-----|----------|
| | 2A | + | B | \rightleftharpoons | C | Total |
| I(mol) | a | | b | | 0 | |
| C(mol) | $2x$ | | x | | 0 | |
| E(mol) | $a-2x$ | | $b-x$ | | x | $a+b-2x$ |

$$K_c = \frac{xV^2}{(a-2x)^2(b-x)} \text{ l}^2 \cdot \text{mol}^{-2}; K_p = \frac{x(a+b-2x)^2}{(a-2x)^2(b-x)p^2} \text{ atm}^{-2};$$

$$K_x = \frac{x(a+b-2x)^2}{(a-2x)^2(b-x)}. \text{ Se calculează raportul } \frac{K_c}{K_p}.$$

$$\frac{K_c}{K_p} = \frac{p^2 \cdot V^2}{(a+b-2x)^2}, \text{ dar } a+b-2x \text{ reprezintă } n \text{ (numărul de moli la echilibru). Deci } \frac{K_c}{K_p} = \frac{p^2 V^2}{n^2}.$$

Din ecuația de stare $pV = nRT$; $\frac{pV}{n} = RT$

$$\frac{K_c}{K_p} = (RT)^2; \quad K_p = \frac{K_c}{(RT)^2}, \quad \text{sau} \quad K_p = K_c(RT)^{-2} \cdot (\Delta n = -2).$$

Se calculează raportul K_p și K_x

$$\frac{K_p}{K_x} = \frac{1}{p^2}; \quad K_p = \frac{K_x}{p^2} = K_x(p)^{-2}$$

Legătura între K_c și K_x , făcînd raportul lor

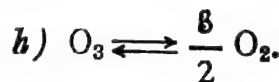
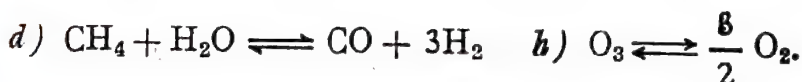
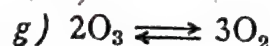
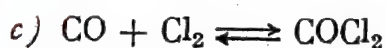
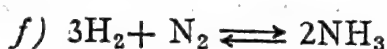
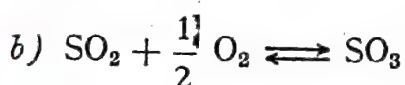
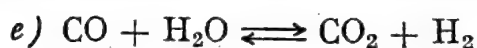
$$\frac{K_c}{K_x} = \frac{V^2}{(a+b-2x)^2} = \frac{V^2}{n^2}; \quad \text{din } pV = nRT : \frac{V}{n} = \frac{RT}{p}$$

$$\frac{K_c}{K_x} = \frac{V^2}{n^2} = \frac{(RT)^2}{(p)^2}; \quad K_c = \frac{K_x(RT)^2}{p^2} = K_x \frac{p^{-2}}{(RT)^{-2}};$$

$$K_c \cdot (RT)^{-2} = K_x \cdot (p)^{-2}.$$

Deci se verifică relația $K_p = K_c(RT)^{\Delta n} = K_x(p)^{\Delta n}$, unde $\Delta n = -2$.

3.3.10. Să se deducă relațiile dintre K_c , K_p și K_x pentru următoarele reacții la temperatura T K, substanțele participante fiind în stare gazoasă.



3.3.11. În reacția $\text{A}_2\text{B} \rightleftharpoons 2\text{A} + \text{B}$ s-a lucrat cu $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ A}_2\text{B}$. Să se stabilească expresiile constantelor de echilibru K_c , K_p , K_x și să se precizeze unitățile lor de măsură. Să se deducă în două moduri unitățile de măsură ale constantei K_p .

3.3.12. Pentru fabricarea industrială a amoniacului se folosesc ca materii prime H_2 și N_2 , într-un raport molar 3:1. Din reacție rezultă un amestec de gaze, care conține în procente de volum 25% NH_3 (restul H_2 și N_2 nereacționat).

a) Să se calculeze cantitatea în moli de NH_3 ce rezultă în condițiile de mai sus din 18 moli de H_2 .

b) Să se determine K_c pentru aceste condiții.

c) Considerînd că un alt amestec final la echilibru are densitatea absolută $0,5 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$, să se determine raportul molar $\text{H}_2 : \text{NH}_3$ la echilibru, în aceste condiții. (Reacția $3\text{H}_2 + \text{N}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$).

Rezolvare:

a) Se calculează numărul de moli de H_2 ce au participat la reacții pentru formarea celor 25 moli (volum) NH_3 . În 100 moli amestec final se află 25 moli

NH_3 , 18,75 moli N_2 , 56,25 moli H_2 . (Permanent raportul molar $\text{H}_2 : \text{N}_2 = 3:1$.)
Cei 25 moli NH_3 s-au obținut din 37,5 moli H_2 . Total moli H_2 necesari: $56,25 + 37,5 = 93,75$.

Din 18 moli se vor obține $\frac{25 \cdot 18}{93,75} = 4,8$ moli NH_3 .

Metoda a II-a

| | | | | | |
|--------|---------------|---------------|-----------------------------------|--------|--|
| | 3H_2 | $+\text{N}_2$ | $\rightleftharpoons 2\text{NH}_3$ | Total | 100 — 25 |
| I(mol) | 3 | 1 | 0 | | $4-2x$ — $2x^*$; $x = 0,4$ |
| C(mol) | $3x$ | x | 0 | | 3 moli H_2 — $2 \cdot 0,4$ moli NH_3 |
| E(mol) | $3-3x$ | $1-x$ | $2x$ | $4-2x$ | 18 moli H_2 — $x_1 = 4,8$ moli NH_3 |

*Se observă că în amestecul final format din $(4-2x)$ moli găsim $2x$ moli NH_3 ; în 100 moli, 25 moli NH_3 .

$$b) K_c = \frac{\left(\frac{25}{V}\right)^2}{\frac{18,75}{V} \cdot \left(\frac{56,25}{V}\right)^3} = 1,87 \cdot 10^{-4} \cdot V^2 \text{ l}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \quad (V = \text{volumul vasului}).$$

lui).

$$c) \bar{M} = 22,4 \cdot \rho = 11,2; \quad 11,2 = \frac{x}{100} 28 + \frac{3x}{100} 2 + \frac{100-4x}{100} \cdot 17.$$

$$17,06\% \text{ N}_2; 51,18\% \text{ H}_2; 31,76\% \text{ NH}_3.$$

3.3.13. Fosgenul se poate obține din CO și Cl_2 la întuneric, la temperatura de 127°C și presiunea la echilibru de 1 atm, pe catalizator de cărbune activ.

Știind că doar 80% din CO se transformă și că s-au luat în reacție 1 mol CO și 1 mol Cl_2 , să se determine K_p , K_c (2 metode) precizând și unitățile lor de măsură.

3.3.14. În reacția $\text{A}_2\text{B}_4 \rightleftharpoons 2\text{AB}_2$ s-au găsit la echilibru 4 moli AB_2 . Să se determine K_c știind că s-au luat în lucru 3 moli A_2B_4 .

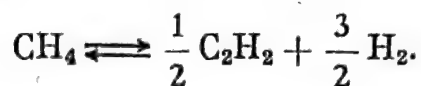
3.3.15. La obținerea gazului de sinteză din CH_4 și $\text{H}_2\text{O}_{(\text{vap})}$ la temperatura de 850°C , amestecul la echilibru conține $1,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ CO}$, $4,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ H}_2$, $4 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ CH}_4$ și $8 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ H}_2\text{O}$. Să se determine K_c și procentul de CH_4 transformat.

3.3.16. Pentru reacția $4\text{HCl} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, amestecul final de echilibru conține un amestec echimolecular gazos format din HCl , O_2 , Cl_2 , H_2O . Să se calculeze raportul molar $\text{HCl}:\text{O}_2$ inițial precum și expresia constantei K_c .

3.3.17. Pentru reacția $\text{A} + 2\text{B} \rightleftharpoons \text{C} + \text{D}$, s-au găsit la echilibru următoarele valori ale concentrației substanțelor: $[\text{C}] = [\text{D}] = [\text{A}] = [\text{B}] = 2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Să se determine K_c și K_p , precum și concentrațiile inițiale ale reactanților. Presiunea la echilibru este 1,5 atm.

3.3.18. La piroliza CH_4 după reacția $2\text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_2 + 3\text{H}_2$ la temperatura de 1500°C , s-au găsit la echilibru $3 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ CH}_4$. Știind că în reacție se transformă numai 25% din CH_4 , să se determine constantele de echilibru K_p ,

și K_c la această temperatură. Care va fi valoarea celor două constante pentru reacția scrisă sub forma:



3.3.19. Într-o reacție de tipul $2A \rightleftharpoons 2B + C$ s-a găsit la echilibru un amestec echimolecular de A, B, C,

Să se explice cum este posibil acest lucru, întrucât în reacție se obțin 2 moli B și 1 mol C și să se calculeze expresiile constantelor de echilibru K_c , K_p , știind că se lucrează la o presiune de echilibru de $3 \cdot 10^5 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$ și la temperatura $T = 500 \text{ K}$. Deduceți valoarea constantei R .

3.3.20. La oxidarea SO_2 după reacția $\text{SO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{SO}_3$ la temperatura de 800 K , în prezență de V_2O_5 , amestecul gazos inițial este format din 10 moli SO_2 și 5 moli O_2 la presiunea de $9,84 \text{ atm}$. La echilibru, amestecul gazos obținut conține SO_2 , O_2 , SO_3 , amestec în care SO_3 se află în procent de 50% (procente de volum). Să se calculeze K_c , K_p (2 metode).

3.3.21. Într-un recipient cu volumul de 10 l are loc următoarea reacție $A + B \rightleftharpoons C$, la temperatura de 500 K , amestecul inițial conținând 2 moli substanță A și 112 g substanță B. Determinați valorile constantelor K_c și K_p , știind că densitatea în condiții normale a substanței B este $1,25 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$, iar la echilibru vom găsi 1 mol C.

3.3.22. Notînd cu α gradul de disociere al substanțelor de mai jos, să se exprime constantele de echilibru K_c și K_p pentru echilibrele de mai jos, în funcție de α , p (presiunea la echilibru a sistemului), și V (volumul vasului):



3.3.23. Într-un recipient se află 4 moli amestec echimolecular de CH_4 și H_2O , la presiunea de 2 atm . Are loc conversia CH_4 la CO și presiunea în recipient devine $3,5 \text{ atm}$ (temperatură ridicată în ambele măsurători). Determinați procentul de CH_4 transformat și calculați presiunea, dacă în recipient ar fi avut loc conversia a numai 50% din CH_4 .

4. CINETICA CHIMICĂ

Breviar

Urmărind desfășurarea în timp a reacțiilor chimice, *cinetica studiază viteza de reacție; influența diferiților factori asupra vitezei, precum și totalitatea proceselor elementare ce intervin în timpul transformărilor chimice, deci elucidarea mecanismului de reacție.*

A. Pentru procesul chimic:



viteza de reacție va fi:

$$v = -\frac{1}{\partial_1} \frac{dR_1}{dt} = -\frac{1}{\partial_2} \frac{dR_2}{dt} = \frac{1}{\partial'_1} \frac{dP_1}{dt} = \dots \quad (1)$$

Dimensionarea vitezei din relația de definiție este:

$$[\text{conc}] \cdot [\text{timp}^{-1}].$$

Pentru a măsura desfășurarea în timp a reacțiilor se poate utiliza și gradul de transformare (conversia)

$$\alpha = \frac{\text{cantitatea de substanță reacționată}}{\text{cantitatea inițială de reactant}}$$

$$\alpha = \frac{c_0 - c_t}{c_0} \quad (2)$$

c_0 și c_t reprezentind concentrația inițială și la timpul t .

B. Studiile experimentale referitoare la influența concentrației asupra vitezei de reacție au dus la determinarea ecuației de viteză:

$$v = k_n [R_1]^a \cdot [R_2]^b, \quad (3)$$

în care:

- k_n = constanta de viteză (viteza specifică);
- a, b = ordinele parțiale de reacție;
- $n = a + b$ – ordin global de reacție.

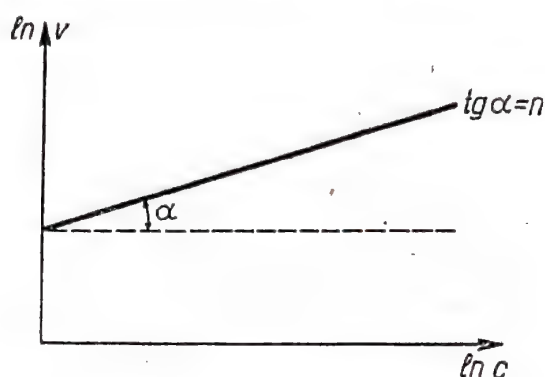
Ordinul de reacție poate fi un număr fracționar sau întreg și metodele de determinare se bazează pe relația ce redă dependența între viteza de reacție și concentrație:

$$-\frac{dc}{dt} = k_n c^n \quad (4)$$

Metoda diferențială se bazează pe forma logaritmică a ecuației (4)

$$\ln \left(-\frac{dc}{dt} \right) = \ln k_n + n \ln c. \quad (5)$$

Ordinul de reacție n va fi panta dreptei obținută din graficul $\ln v = f(\ln c)$.



Metoda integrală are la bază rezultatele obținute la integrarea ecuației diferențiale pentru diferite valori ale lui n .

Legile cinetice ale reacțiilor simple unilaterale

| Ordin n | Ecuația de viteză | | Dimensiunea lui k | Expresia $t_{1/2}$ |
|-----------|--------------------------------|--|---|--|
| | Forma diferențială | Forma integrală | | |
| 0 | $-\frac{dc}{dt} = k_0$ | $c_0 - c = k_0 t$ | [conc] [timp ⁻¹] | $\frac{1}{2k_0} c_0$ |
| 1 | $-\frac{dc}{dt} = k_1 \cdot c$ | $\ln \frac{c_0}{c} = k_1 t$ | [timp ⁻¹] | $\frac{1}{k_1} \ln 2$ |
| 2 | $-\frac{dc}{dt} = k_2 c^2$ | $\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} = k_2 t$ | [conc ⁻¹] [timp ⁻¹] | $\frac{1}{k_2} \cdot \frac{1}{c_0}$ |
| 3 | $-\frac{dc}{dt} = k_3 c^3$ | $\frac{1}{2} \left[\frac{1}{c^2} - \frac{1}{c_0^2} \right] = k_3 t$ | [conc ⁻²] · [timp ⁻¹] | $\frac{1}{2k_3} \cdot \frac{3}{c_0^2}$ |
| n | $-\frac{dc}{dt} = k_n c^n$ | $\frac{1}{n-1} \left[\frac{1}{c^{n-1}} - \frac{1}{c_0^{n-1}} \right] = k_n \cdot t$ | [conc ⁻⁽ⁿ⁻¹⁾] [timp ⁻¹] | $\frac{1}{(n-1)k_n} \cdot \frac{n}{c_0^{n-1}}$ |

Metoda integrală analitică are la bază substituirea datelor experimentale în ecuația integrală; dacă se obțin valori constante pentru k , atunci corespunde acelui ordin.

Metoda grafică coincide cu metodele de determinare a lui k , construind graficul $c = f(t)$, folosind ecuația integrală:

$$n = 0 \quad f(c) = C;$$

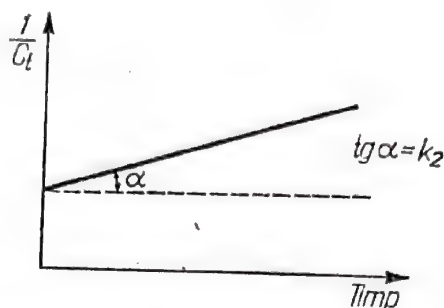
$$n = 1 \quad f(c) = \lg C;$$

$$n = 2 \quad f(c) = C^{-1};$$

$$\vdots$$

$$n = k \quad f(c) = C^{k-1}.$$

Exemplu: Dacă reprezentăm grafic $\frac{1}{C_t} = f(t)$ și se obține o dreaptă, este corect ordinal II.



C. Influența temperaturii asupra vitezei de reacție

Este exprimată de relația lui Arrhenius:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}, \quad (6)$$

unde:

A = factor preexponențial cu aceleași dimensiuni ca și k ;

E_a = energie de activare;

$R = 8,314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$.

Din forma logaritmată a expresiei (6)

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (7)$$

se poate determina grafic $\lg k = f(T^{-1})$ valoarea lui E_a .

$E_a = \lg \beta \cdot R$, sau analitic, utilizând valorile lui k la două temperaturi diferite:

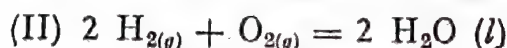
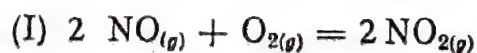
$$E_a = \frac{T_2 \cdot T_1 \cdot R}{T_2 - T_1} \cdot \ln \frac{k_2}{k_1} \quad (8)$$

Datele experimentale arată că la creșterea temperaturii cu 10 grade, viteza de reacție poate să crească de 1,5–4 ori. Numărul care arată de câte ori crește viteza de reacție la creșterea cu 10 grade a temperaturii se numește factor de temperatură (γ).

$$\gamma^n = \frac{k_t \cdot n \cdot 10}{k_t} \quad (9)$$

$$n = \frac{t_n - t_1}{10} \quad (10)$$

4.1. Pentru reacțiile chimice:

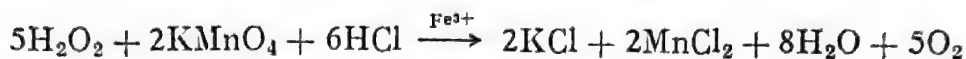
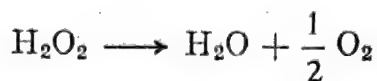


calculați valoarea lui ΔG^0 și specificați:

- care este reacția cea mai favorizată termodinamic;
- care este reacția cea mai favorizată cinetic;
- factorul ce influențează stabilitatea cinetică.

4.2. Într-un balon cotat se introduc 50 cm³ soluție de apă oxigenată 0,5 %, adăugându-se clorură ferică și acid clorhidric. Determinați viteza medie de descompunere catalitică a apei oxigenate (mol · l⁻¹ · s⁻¹) dacă o probă de analizat de 5 cm³ se titrează după 20 minute cu 16 cm³ soluție de KMnO₄ 0,05 n.

Rezolvare



Se calculează molaritatea soluției inițiale de H₂O₂ 0,5 % cu $\rho = 1 \text{ kg} \cdot \text{dm}^{-3}$ folosindu-se relația:

$$\frac{c\%}{100} = \frac{m \cdot M}{1000} ; m = \frac{5}{34} \sim 14,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}.$$

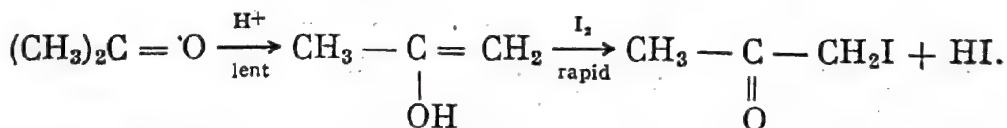
Numărul echivalenților de permanganat de potasiu, deci și de H₂O₂ este egal cu $16 \cdot 5 \cdot 10^{-2} \cdot 10^{-3} = 8 \cdot 10^{-4}$, iar numărul de moli de H₂O₂ este $4 \cdot 10^{-4}$.

În 1000 cm³ soluție, numărul de moli de H₂O₂ este $8 \cdot 10^{-2}$.

$$v = \frac{\Delta c}{\Delta t} = \frac{14,7 \cdot 10^{-2} - 8 \cdot 10^{-2}}{20 \cdot 60} = 5,583 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}.$$

4.3. Să se determine viteza de iodurare a acetonei, dacă o probă de 10 cm³ ce conține acetonă, iod și acid clorhidric necesită, după 5 minute și după neutralizare, la titrare, 14 cm³ soluție 0,01 n tiosulfat de sodiu, iar după 30 minute o altă probă de 10 cm³ se titrează cu 10 cm³ soluție 0,01 n tiosulfat de sodiu.

Cunoscând mecanismul reacției de iodurare stabiliți ecuația vitezei de reacție.



Indicație: Pentru că volumul de soluție de tiosulfat consumat la titrare este direct proporțional cu concentrația efectivă a reactanților, se înlocuiește variația concentrației cu $(V_1 - V_2)$.

4.4. Pentru reacția chimică $2\text{A} + \text{B} \longrightarrow \text{C}$, viteza de formare a compusului C este $0,3 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$. Care este viteza de reacție raportată la reactanți? Reprezentați diagrama variației vitezei de reacție în timp.

4.5. Carbonatul unui metal divalent de culoare verde are raportul de combinare masic $\text{M} : \text{C} : \text{O} = 16 : 3 : 12$. La tratarea carbonatului cu 100 cm³ soluție de HCl se stabilește prin cântărire o scădere a masei de 0,132 g, după 2 minute. Să se determine:

- natura carbonatului;
- viteza medie raportată la cantitatea de acid.

4.6. Un metal X se introduce în 50 cm³ soluție de acid clorhidric și după 5 minute, la 300 K, gazul rezultat, cules într-un cilindru gradat produce o denivelare de 5,5 cm³. Determinați viteza medie a reacției, raportată la acidul consumat.

4.7. Viteza reacției $A \longrightarrow$ produși, are valoarea $9 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, când concentrația lui A este $6 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ și are valoarea $7,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, când concentrația lui A este $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$.

Să se calculeze ordinul reacției și valoarea constantei de viteză.

4.8. La descompunerea N_2O_5 la 318 K s-au obținut următoarele date cinetice:

| Timp (s) | 0 | 1200 | 2400 | 3600 | 4800 | 6000 | 8400 |
|--|-------|------|-------|-------|------|------|-------|
| $p_{\text{N}_2\text{O}_5} \text{ (atm)}$ | 0,376 | 0,32 | 0,273 | 0,232 | 0,2 | 0,17 | 0,124 |

- să se calculeze prin metoda grafică viteza medie la $t = 3600 \text{ s}$;
- folosind ecuația cinetică integrală să se determine ordinul de reacție;
- stabiliți valoarea vitezei specifice (k) prin metoda grafică.

Rezolvare:

a) Se trasează graficul $p = f(t)$ și se construiește tangenta la $t = 3600 \text{ s}$ (graficul nr. 1);

b) Se substituie datele experimentale referitoare la presiune și timp în expresia generală integrală corespunzătoare ordinului de reacție propus. Dacă se obțin valori apropiate, ordinul propus este corect.

| $t(\text{s})$ | 0 | 1200 | 2400 | 4800 | 6000 | 8400 |
|--|-------|-------|-------|--------|-------|--------|
| $p(\text{atm})$ | 0,376 | 0,32 | 0,273 | 0,2 | 0,17 | 0,124 |
| $\frac{p_0}{p}$ | 1 | 1,175 | 1,377 | 1,88 | 2,21 | 3,03 |
| $\ln \frac{p_0}{p}$ | 0 | 0,16 | 0,320 | 0,6313 | 0,793 | 1,1086 |
| $k \cdot 10^5 \text{ (s}^{-1}\text{)}$ | 0 | 13,33 | 13,33 | 13,15 | 13,21 | 13,19 |

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{p_0}{p}$$

c) Reacția fiind de ordinul I, ecuația integrală liniarizată este $\ln c = \ln c_0 - kt$. Din panta dreptei obținute se evaluează constanta de viteză k . Se construiește graficul: $\ln \frac{c_0}{c} = f(t)$ și $k = \text{tg } \alpha$.

4.9. Folosind datele de la problema 4.8, să se determine grafic valoarea timpului de înjumătățire și să se calculeze presiunea oxigenului la acest moment.



4.10. În reacția de descompunere a pentaoxidului de diazot într-un recipient închis s-a determinat experimental că după o oră, presiunea parțială



4.7. Viteza reacției $A \rightarrow$ produși, are valoarea $9 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, când concentrația lui A este $6 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ și are valoarea $7,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, când concentrația lui A este $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$.

Să se calculeze ordinul reacției și valoarea constantei de viteză.

4.8. La descompunerea N_2O_5 la 318 K s-au obținut următoarele date cinetice:

| Timp (s) | 0 | 1200 | 2400 | 3600 | 4800 | 6000 | 8400 |
|----------------------------------|-------|------|-------|-------|------|------|-------|
| $p_{\text{N}_2\text{O}_5}$ (atm) | 0,376 | 0,32 | 0,273 | 0,232 | 0,2 | 0,17 | 0,124 |

- să se calculeze prin metoda grafică viteza medie la $t = 3600 \text{ s}$;
- folosind ecuația cinetică integrală să se determine ordinul de reacție;
- stabiliți valoarea vitezei specifice (k) prin metoda grafică.

Rezolvare:

a) Se trasează graficul $p = f(t)$ și se construiește tangenta la $t = 3600 \text{ s}$ (graficul nr. 1);

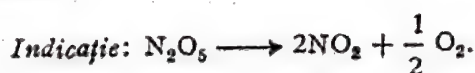
b) Se substituie datele experimentale referitoare la presiune și timp în expresia generală integrală corespunzătoare ordinului de reacție propus. Dacă se obțin valori apropiate, ordinul propus este corect.

| $t(\text{s})$ | 0 | 1200 | 2400 | 4800 | 6000 | 8400 |
|--------------------------------|-------|-------|-------|--------|-------|--------|
| $p(\text{atm})$ | 0,376 | 0,32 | 0,273 | 0,2 | 0,17 | 0,124 |
| $\frac{p_0}{p}$ | 1 | 1,175 | 1,377 | 1,88 | 2,21 | 3,03 |
| $\ln \frac{p_0}{p}$ | 0 | 0,16 | 0,320 | 0,6313 | 0,793 | 1,1086 |
| $k \cdot 10^5 (\text{s}^{-1})$ | 0 | 13,33 | 13,33 | 13,15 | 13,21 | 13,19 |

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{p_0}{p}$$

c) Reacția fiind de ordinul I, ecuația integrală liniarizată este $\ln c = \ln c_0 - kt$. Din panta dreptei obținute se evaluează constanta de viteză k . Se construiește graficul: $\ln \frac{c_0}{c} = f(t)$ și $k = \text{tg } \alpha$.

4.9. Folosind datele de la problema 4.8, să se determine grafic valoarea timpului de înjumătățire și să se calculeze presiunea oxigenului la acest moment.



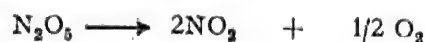
4.10. În reacția de descompunere a pentaoxidului de diazot într-un recipient închis s-a determinat experimental că după o oră, presiunea parțială

a reactantului a scăzut de la $0,389 \cdot 10^5 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$ la $0,233 \cdot 10^5 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$. Să se calculeze:

- gradul de transformare al reactantului;
- presiunea din recipient în acest moment.

Indicație: Din definiție a) $\alpha = \frac{p_0 - p_t}{p_0} = 0,4$.

- b) Se calculează numărul total de moli pe baza ecuației chimice:



$$n_0(1 - \alpha) \quad n_0 \cdot 2\alpha \quad n_0 \frac{\alpha}{2}$$

$$n' = \left(1 - \alpha + 2\alpha + \frac{\alpha}{2}\right) \cdot n_0 = \left(1 + 1,5\alpha\right) \cdot n_0$$

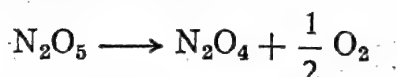
$$\frac{p'}{p_0} = \frac{n_0(1 + 1,5\alpha)}{n_0}; \quad p' = 0,6224 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2.$$

4.11. Pentru reacția de descompunere a N_2O_5 , $k = 1,3 \cdot 10^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ la $T = 313 \text{ K}$. Să se determine:

- ordinul de reacție;
- presiunea parțială a hipoazotidei după 10 minute, dacă presiunea inițială este $0,38 \cdot 10^5 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$;
- valoarea energiei de activare cunoscând că valoarea factorului preexponențial $A = 4,5 \cdot 10^{13} \cdot \text{s}^{-1}$.

4.12. După 3 ore și 4 minute de la începerea reacției de descompunere a pentaoxidului de diazot în hipoazotidă și oxigen, concentrația pentaoxidului de diazot se micșorează pînă la valoarea de $2,08 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. După 5 ore și 15 minute numărul milimolilor de N_2O_5 pe fiecare centimetru cub devine 1,910. Care este viteza medie pe intervalul de timp menționat?

4.13. Se obțin următoarele date experimentale pentru reacția de descompunere a N_2O_5 în soluție de CCl_4 .



| $t(\text{s})$ | 0 | 184 | 319 | 526 | 867 | 1198 | 1877 |
|-------------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| $C(\text{mol} \cdot \text{l}^{-1})$ | 2,33 | 2,18 | 2,08 | 1,67 | 1,36 | 1,11 | 0,72 |

a) Să se calculeze prin metoda grafică viteza medie la $C_M = 2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ și $C_M = 1,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$.

b) Folosind ecuația cinetică integrală și metoda grafică determinați valoarea vitezei specifice.

c) Să se verifice prin cele două metode de la punctul (b) că reacția are cinetică de ordin I.

d) Să se calculeze valoarea timpului de înjumătățire.

4.14. Pentru reacția $\text{N}_2\text{O}_5 \longrightarrow \text{N}_2\text{O}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2$ s-au obținut următoarele date cinetice:

| $C_M[\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}]$ | 2 | 1,5 | 1 | 0,8 |
|---|------|------|-----|-----|
| $v \cdot 10^3 [\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]$ | 1,22 | 0,88 | 0,7 | 0,5 |

Să se determine prin metoda grafică valoarea vitezei specifice și ordinul reacției.

4.15. Descompunerea catalitică a apei oxigenate la $T = 298\text{ K}$ este o reacție de ordinul I. Cantitatea de H_2O_2 nedescompusă se determină permanganometric. Determinați prin cele 2 metode (grafic și analitic) valoarea lui k și a timpului de înjumătățire, cunoscând următoarele date cinetice:

| $t [\text{min}]$ | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 |
|-----------------------------------|----|----|----|------|----|
| $V_{\text{KMnO}_4} [\text{cm}^3]$ | 32 | 26 | 18 | 12,5 | 11 |

Indicație: Concentrația apei oxigenate este direct proporțională cu volumul soluției de KMnO_4 0,05 n . Deci se poate scrie ecuația integrală $k = \frac{1}{t} \ln \frac{V_0}{V_t}$; V_0 se determină prin extrapolarea grafică a curbei $V = f(t)$; (prelungirea curbei trasate până la intersecția cu ordonata).

4.16. Un mol de substanță X se descompune catalitic în prezența vaporilor de iod, după o cinetică de ordinul I conform reacției $X \rightarrow Y + Z$. Știind că după o oră, densitatea amestecului gazos în raport cu hidrogenul este 1,76, iar valoarea lui $k = 0,2231\text{ h}^{-1}$ determinați substanța X formată din primele trei elemente organogene.

4.17. Cunoscând că pentru reacția de descompunere catalizată a apei oxigenate valoarea lui $k = 2,46 \cdot 10^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$, să se afle volumul de oxigen degajat după 10 minute, dacă volumul total de oxigen degajat din proba inițială este $V_f = 25\text{ cm}^3$.

Indicație: $k = \frac{1}{t} \ln \frac{V_f}{V_f - V_t}$.

4.18. O soluție de zaharoză are concentrația inițială $C_{M_0} = 1\text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. În reacția de invertire (hidroliză) se obțin următoarele date experimentale:

| $t [\text{min}]$ | 0 | 30 | 120 |
|--------------------------------------|---|-----|------|
| $x [\text{moli}]$ zaharoză invertită | 0 | 0,2 | 0,36 |

Scrieți ecuația reacției chimice și stabiliți:

- valoarea constantei de viteză prin metoda grafică și analitică;
- molecularitatea și ordinul reacției;
- după cât timp o cantitate de soluție ce conține 1 kg de zaharoză va avea numai un sfert din cantitatea inițială.

4.19. Determinați după cât timp concentrația unei soluții de zaharoză se reduce la $\frac{1}{8}$ din concentrația inițială cunoscând că la 313 K, $t_{1/2} = 1980$ secunde.

4.20. Într-o reacție de forma $A \rightarrow \text{produsi}$, unei creșteri de 3 ori a concentrației reactantului îi corespunde o creștere de același număr de ori a vitezei de reacție. Să se stabilească:

- ordinul de reacție;
- valoarea vitezei de reacție, dacă concentrația compusului $A = 0,1\text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ și $t_{1/2} = 693\text{ s}$.

4.21. Într-un recipient are loc deciclizarea ciclopropanului la $p_0 = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Nm}^{-2}$ și $T = 800 \text{ K}$. Cunoscând că $A = 2 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$ și $E_a = 271,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ să se determine:

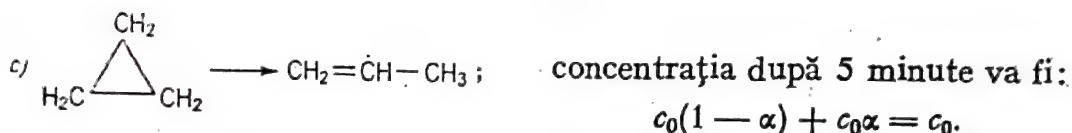
- viteza specifică (k);
- concentrația ciclopropanului după 5 minute;
- presiunea din recipient după 5 minute.

Rezolvare:

$$a) \ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}; \quad k = 3,7 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}.$$

$$b) c_0 = \frac{p_0}{RT}; \quad c_0 = 15,23 \cdot \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}; \quad \ln \frac{c_0}{c} = kt; \quad \ln \frac{c_0}{c} = 0,222.$$

$$\frac{c_0}{c} \approx 1,25; \quad c = 12,184 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}.$$



Presiunea este aceeași.

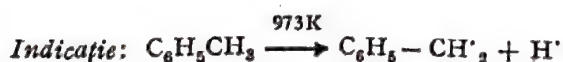
4.22. La hidroliza clorurii de terțbutil cu concentrația inițială de $0,05 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ se determină după o oră concentrația acidului clorhidric prin titrare. Știind că s-au consumat la titrarea a 10 cm^3 soluție hidrolizată, $9,1 \text{ cm}^3$ soluție NaOH $0,01 \text{ n}$ să se determine constanta de viteză.

4.23. Dacă hidroliza în mediu bazic a compusului bromură de etil are $k = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ să se scrie ecuația vitezei de reacție. Care va fi diagrama ΔG — coordonată de reacție?

4.24. Reacția de descompunere termică a carbonatului de zinc are o cinetică de ordin I. Determinați de câte ori se reduce viteza de reacție după 2 minute, dacă concentrația reactantului se reduce la 20 % față de concentrația inițială, după 10 minute.

4.25. O reacție de ordin I se caracterizează la o anumită temperatură prin $k = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Calculați timpul în care viteza scade cu 20 % din valoarea inițială.

4.26. La temperatura de 973 K , constanta de viteză a descompunerii termice a toluenului este $k = 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Dacă $A = 2 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$ să se determine energia de disociere a legăturii C—H din gruparea metil.



4.27. O reacție $A \longrightarrow$ produși are în condiții standard $k = 5,35 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Cunoscând că valoarea lui $E_a = 83,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ să se determine la ce temperatură concentrația inițială a lui A s-a redus cu 80 % după 1500 secunde.

Rezolvare:

Se calculează valoarea lui k la temperatura T_x din ecuația integrală;
 $k \sim 1,07 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ și apoi se rezolvă sistemul:

$$\begin{cases} 5,35 \cdot 10^{-5} = A \cdot e^{-\frac{83,1}{R \cdot 298}} \\ 1,07 \cdot 10^{-3} = A \cdot e^{-\frac{83,1}{R \cdot T_x}} \end{cases} \quad T_x \sim 337 \text{ K}$$

4.28. Analiza chimică a mineralelor de uraniu a demonstrat că 1 g uraniu se găsește în echilibru cu $3,3 \cdot 10^{-7}$ g radiu. Știind că 1 g de Ra emite $3,7 \cdot 10^{10}$ particule α pe secundă, să se determine:

- constanta de dezintegrare a uraniului (λ);
- timpul de înjumătățire al uraniului, numit *perioadă* (T).

Rezolvare:

Ra și U fac parte din aceeași serie radioactivă și se scrie:

$$\lambda_U n_U = \lambda_{Ra} n_{Ra} \quad n = \text{numărul de nuclee radioactive}$$

$$\lambda_{Ra} = \frac{3,7 \cdot 10^{10}}{\frac{1}{226} \cdot 6,023 \cdot 10^{23}} = 1,39 \cdot 10^{-11} \text{ s}^{-1}$$

$$\lambda_U = \frac{1,39 \cdot 10^{-11} \cdot 3,3 \cdot 10^{-7} \cdot 238}{226} = 4,8 \cdot 10^{-18} \text{ s}^{-1}$$

$$T_U = \frac{0,693}{\lambda_U} = 4,5 \cdot 10^9 \text{ ani.}$$

4.29. Care este numărul de nuclee radioactive nedezintegrate dintr-un gram de uraniu după un milion de ani?

*4.30. Izotopul ^{14}C are $\lambda = 1,237 \cdot 10^{-4} \text{ ani}^{-1}$. Dacă 1 g de compus organic provenit din CO_2 atmosferic dă naștere unui număr de 16 dezintegrări pe minut, să se determine vechimea unui cărbune, dacă o probă de 2 grame produce 8 dezintegrări pe minut.

4.31. Reacția $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br} \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{HBr}$ are la $T = 700 \text{ K}$, viteza specifică $k = 3,95 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Arătați cum variază viteza reacției dacă:

- se micșorează presiunea de 2 ori,
- se micșorează volumul de 2 ori,
- crește temperatura cu zece grade.

4.32. Constanta de viteză a unei reacții de ordin I este $0,2 \text{ h}^{-1}$. Ce valoare are constanta de viteză, dacă temperatura crește cu 20°C și coeficientul de temperatură este egal cu 3.

Rezolvare:

$$n = \frac{20}{10} = 2; \gamma = 3; 3^2 = \frac{k_t + 20}{k_t}; k_t + 20 = 9 \cdot 0,2 = 1,8 \text{ h}^{-1}.$$

4.33. O reacție chimică are la $T = 298 \text{ K}$, $k = 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Să se determine valoarea constantei de viteză la 313 K , dacă $\gamma = 2$.

4.34. Într-o reacție chimică concentrația inițială a reactantului este $c_0 = 1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. După 15 minute concentrația devine $0,50 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$; după 30 minute $0,25 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, iar după o oră devine $0,0625 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Care este ordinul de reacție?

*4.35. În reacția de hidroliză bazică a unui ester s-a determinat că după 5 minute concentrația bazei a scăzut la $4 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Știind că concentrațiile inițiale ale reactanților erau egale cu $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ să se determine după cât timp scade viteza de 16 ori față de viteza inițială.

4.36. Hidroliza bazică în mediu de alcool etilic a compuşilor CH_3Br și $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ se caracterizează prin următoarele valori ale lui k : $1 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ și $7,95 \cdot 10^{-2} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Cum explicați scăderea vitezei de reacție la cel de-al doilea compus?

4.37. În reacția de hidroliză a acetatului de propil în soluție apoasă diluată s-a determinat că măbind concentrația esterului de 2 ori, viteza de reacție nu se schimbă. Scrieți ecuația reacției chimice și determinați:

- ordinul reacției,
- modificarea valorii $t_{1/2}$.

4.38. Pentru o reacție chimică de ordin II de forma $\text{A} \longrightarrow \text{produsi}$, viteza inițială de reacție este $4 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ și după 120 secunde este $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$. Să se calculeze constanta de viteză a reacției.

Rezolvare

Din expresiile vitezei de reacție $v = kc_A^2$ se calculează că $c_0 = 2c_t$; se determină valoarea lui k din ecuația integrală $\frac{1}{c_t} - \frac{1}{c_0} = k \cdot t \longrightarrow k = \frac{1}{2c_t}$. Concentrația se calculează din ecuația vitezei.

4.39. Pentru reacția de sinteză a acidului iodhidric din elemente s-a determinat constanta de viteză $k = 3 \cdot 10^{-4} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ la $T = 629 \text{ K}$ și $1,7 \cdot 10^{-3} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ la $T = 666 \text{ K}$. Să se afle:

- valoarea constantei de viteză la 716 K ;
- coeficientul de temperatură al vitezei.

4.40. Reacția de descompunere a acidului iodhidric în elemente se caracterizează printr-o energie de activare de $E_a = 184 \text{ kJ}$ și $\ln A = 5,1809$. Determinați:

- valoarea constantei de viteză la 629 K ;
- valoarea constantei de echilibru la aceeași temperatură;
- cum se va modifica raportul constantelor de viteză (directă și indirectă) dacă reacția va fi catalizată.

Indicație: Pentru punctul (b) folosiți valori din problema 4.39.

4.41. Scrieți expresia vitezei de reacție totală, pentru reacția reversibilă de sinteză a acidului iodhidric și comparați-o cu viteza pe care ar avea-o reacția dacă ar fi ireversibilă. Ce metode propuneți pentru a mări randamentul în acid iodhidric?

4.42. Reacția de nitrare are o cinetică de ordinul II . Pentru nitrarea benzenului s-a determinat valoarea lui $k = 5 \cdot 10^{-2} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$, iar pentru

nitrarea mononitrobenzenului la 368 K, valorile constantelor de viteză pentru obținerea celor trei izomeri sînt: $k_1 = 11,9 \cdot 10^{-3} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$; $k_2 = 8,17 \cdot 10^{-4} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$; $k_3 = 12,7 \cdot 10^{-6} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$. Știind că pentru un derivat s-a obținut proporția de 88% să se stabilească:

- expresia vitezei de reacție;
- care reacție are viteza cea mai mare și de ce?
- procentul celorlalți doi izomeri disubstituiți din amestec.

Indicație: b) Se țin cont de efectele electronice de orientare ale grupei NO_2 și de valorile constantelor de viteză $k_m > k_o > k_p$.

$$c) \frac{k_{orto}}{k_{meta}} = \frac{c\%_{orto}}{c\%_{meta}} \quad (\text{reacții paralele}).$$

4.43. Reacția de disociere a amoniacului pe suprafața catalizatorului de wolfram sau a reactorului, are o cinetică de ordin zero. Cum explicați acest fapt? Care este expresia vitezei de reacție?

4.44. Să se determine expresia vitezei de reacție și dimensiunile lui k pentru reacția de sinteză a acidului bromhidric din elemente știind că:

a) dacă într-un amestec echimolar de hidrogen și brom se adaugă o cantitate de hidrogen egală cu jumătate din cantitatea totală de reactanți, viteza de reacție crește cu 100%;

b) dacă se adaugă la amestecul inițial o cantitate de brom astfel ca presiunea din recipient să fie de 2,5 ori mai mare, viteza de reacție crește de 2 ori.

4.45. O cantitate de cupru reacționează cu acid azotic și gazul degajat cu $p = 1,339 \text{ kg/m}^3$, introdus rapid într-un recipient de cinci litri ce conține oxigen la $T = 300 \text{ K}$ și $p = 2,492 \cdot 10^5 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$, mărește presiunea la $4,59 \cdot 10^5 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$. După un timp de reacție presiunea a scăzut la $3,289 \cdot 10^5 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$. Să se determine:

- presiunea parțială a oxigenului la timpul t ;
- de câte ori ar fi fost mai mare viteza de reacție dacă volumul gazului degajat ar fi fost 8,96 l (c.n) și volumul oxigenului din recipient 22,4 l (c.n)?
- mecanismul reacției de oxidare dacă se cunoaște coeficientul de temperatură negativ.

4.46. Pentru reacția $2\text{NO} + 2\text{H}_2 \longrightarrow \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, păstrîndu-se concentrația hidrogenului constantă se obțin următoarele date experimentale:

| | | | |
|---|------|-------|-------|
| $p_{\text{NO}} \cdot 10^3 [\text{N} \cdot \text{m}^{-2}]$ | 47,8 | 40 | 23 |
| viteza $v [\text{N} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}]$ | 200 | 137,3 | 46,67 |

Dacă se păstrează concentrația oxidului constantă, dublînd concentrația hidrogenului se dublează și viteza de reacție. Să se stabilească expresia vitezei de reacție și ordinul total de reacție.

4.47. Reacția de sinteză clorofiliană $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \frac{1}{6} \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + \text{O}_2$ cu sensibilizator fotochimic — clorofila — necesită $522,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Dacă cuanta de lumină absorbită de clorofilă are $167,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ să se determine randamentul cuantic.

Indicație: $\Psi = \frac{\text{numărul moleculelor transformate}}{\text{numărul cuantelor absorbite}}$

4.48. Randamentul cuantic al clorurării metanului este $\sim 10^4$. Ce mecanism propuneți pentru această reacție? Care va fi lungimea de undă a cuantei de lumină absorbită, dacă $\epsilon_{\text{Cl-Cl}} = 239,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ și $\epsilon_{\text{C-H}} = 413,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

4.49. Randamentul cuantic al formării ozonului este 3 și al descompunerii HBr este 2. Scrieți mecanismul celor două reacții.

4.50. Cea mai importantă proprietate a catalizatorilor se explică prin micșorarea energiei de activare. Pentru reacția $\text{HCOOH} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ la temperatura de 473 K, $E_a = 188 \text{ kJ}$, iar în prezența sticlei $E_a = 102,41 \text{ kJ}$. Calculați de câte ori este mai mare viteza reacției catalizate.

4.51. Randamentul la sinteza amoniacului depinde de compoziția catalizatorului.

| Compoziția | | | Randament NH ₃ , % |
|------------|--------------------------------|------------------|----------------------------------|
| FeO | Al ₂ O ₃ | K ₂ O | |
| 100 | 0 | 0 | 5,5 |
| 98,8 | 0 | 1,2 | 3,34 |
| 98,69 | 1,31 | 0 | 9,35 |
| 98,69 | 1,05 | 0,26 | 13,85 |

Explicați creșterea activității catalizatorului.

4.52. Ce suprafață activă (m^2/g) are catalizatorul Nichel-Raney, dacă el adsoarbe 56 cm^3 (c.n.) azot în strat unimolecular, știind că o moleculă de azot ocupă o suprafață de $16,2 \text{ Å}^2$. Care este compoziția procentuală a aliajului, dacă la dizolvarea a $1,2855 \text{ g}$ aliaj Ni—Al în soluție de NaOH se degajă 504 cm^3 hidrogen.

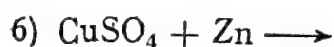
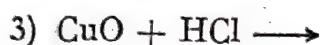
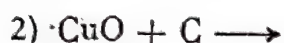
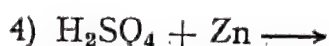
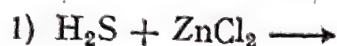
4.53. Școala de chimie românească și-a adus contribuții valoroase în domeniul catalizei. Exemplificați prin enumerarea a patru procese catalitice importante cunoscute.

5. TIPURI DE REACȚII CHIMICE

5.1. REACȚII CU TRANSFER DE ELECTRONI

REACȚII REDOX

5.1.1. a) Realizând practic transformările de mai jos, scrieți corect ecuațiile reacțiilor chimice:



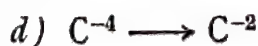
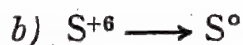
b) Completați tabelul:

| Nr. ecuației | Tipul reacției | Reacții redox | | E° |
|--------------|----------------|-----------------|----------------|-----------|
| | | Proces reducere | Proces oxidare | |
| 1) ⋮ | | | | |

c) Care din reacțiile de mai sus demonstrează caracterul de metal activ sau inactiv al celor două metale?

d) Dintre reacțiile redox, care se desfășoară cu viteză de reacție cea mai mare?

5.1.2. Să se specifice care din transformările cu mai jos reprezintă procese de oxidare sau de reducere, indicându-se numărul electronilor transferați:



5.1.3. Scrieți ecuațiile proceselor redox în care au loc transformările:

- 1) $\text{Mn}^{+2} \longrightarrow \text{Mn}^{+6}$
- 2) $\text{Mn}^{+7} \longrightarrow \text{Mn}^{+4}$
- 3) $\text{Mn}^{+7} \longrightarrow \text{Mn}^{+2}$
- 4) $\text{Mn}^{+2} \longrightarrow \text{Mn}^{+7}$
- 5) $\text{Mn}^{+7} \longrightarrow \text{Mn}^{+6} + \text{Mn}^{+4}$

5.1.4. Caracterul oxidant al nemetalelor este determinat de structura electronică și corelat cu valoarea electronegativității X și a potențialului standard ϵ° .

a) Arătați cum variază caracterul oxidant al nemetalelor din perioada a 2-a.

b) Explicați stabilitatea ionilor formați de aceste nemetale scriind reacția de hidroliză a sărurilor de sodiu și a carburii de aluminiu.

5.1.5. Halogenii se pot obține prin reacția de dezlocuire ce are la bază reactivitatea diferită a acestor substanțe. Care din transformările exprimate prin ecuațiile de mai jos sînt posibile? Care dintre aceste transformări are viteza de reacție cea mai mare?

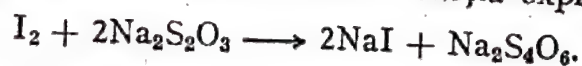
- 1) $\text{NaCl} + \text{F}_2 \longrightarrow$
- 2) $\text{K} + \text{Cl}_2 \longrightarrow$
- 3) $\text{KCl} + \text{I}_2 \longrightarrow$
- 4) $\text{KBr} + \text{I}_2 \longrightarrow$
- 5) $\text{CaF}_2 + \text{Cl}_2 \longrightarrow$

5.1.6. Într-o eprubetă introduceți 1 ml soluție de KBr; 1 ml soluție de KI, 1 ml soluție de iodoform (sau CCl_4) și adăugați treptat apă de clor. Explicați schimbarea culorii stratului de iodoform corelînd acest fapt cu viteza de reacție.

Rezolvare: La început este dezlocuit I_2 fiind mai puțin reactiv (culoare violet). $E^\circ = 1,36 - 0,53 = 0,83 \text{ V}$
Pe urmă se dezlocuiește Br_2 : $E^\circ = 1,36 - 1,06 = 0,3 \text{ V}$. Viteza de reacție este mult mai mică în reacția $2\text{KBr} + \text{Cl}_2 \longrightarrow 2\text{KCl} + \text{Br}_2$.

5.1.7. Fluorul se obține din KHF_2 uscată și topită în celulă electrolitică de cupru. Cunoscînd valoarea potențialului standard, arătați care este oxidantul ce poate dezlocui fluorul din săruri?

5.1.8. În chimia analitică cantitativă, o titrare foarte exactă se realizează prin metoda iodometrică, datorită sensibilității reacției dintre iod și indicatorul amidon, cînd se formează un compus de incluziune intens colorat în albastru. Principiul metodei are la bază reacția exprimată prin ecuația:

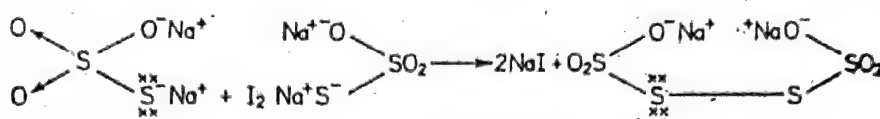


a) Determinați echivalentul iodului și al tiosulfatului de sodiu ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), scriind sistemul redox.

b) Ce cantitate de tiosulfat de sodiu se va cîntări pentru a prepara 1 l soluție 0,1 N?

c) Cunoscînd valorile potențialelor standard $\epsilon_{\text{I}_2/2\text{I}^-}^\circ = 0,53 \text{ V}$ și $\epsilon_{\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}^\circ = 0,22 \text{ V}$, calculați E° al reacției și arătați dacă reacția este totală.

Rezolvare



Își schimbă N.O. atomii de sulf subliniați:

$$\text{N.O.}_{(\text{S})} = 6 - (4 + 1 + 2) = -1 \text{ (atomul de sulf din membrul I)}$$

$$\text{N.O.}_{(\text{S})} = 6 - (4 + 1 \cdot 2) = 0 \text{ (atomul de sulf din membrul II)}$$

$$2 \text{S}^{-1} \xrightarrow{-1 \cdot 2e^-} 2 \text{S}^0 \quad E_{\text{tiosulfat}} = \frac{M_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}}{2} = 248$$

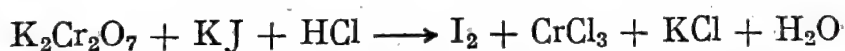
$$\text{I}_2^0 \xrightarrow{+2e^-} 2 \text{I}^{-1} \quad E_{\text{I}_2} = \frac{127 \cdot 2}{2} = 127$$

b) Se cântăresc $0,1 \cdot 248 = 24,8$ g.

c) $E^\circ = 0,53 - 0,22 = 0,31$ V. Reacția este totală fiind $> 0,3$ V.

***5.1.9.** Într-un balon cotat de 250 cm^3 se introduc 5 g perhidrol, și se aduce la semn cu apă distilată. Se ia o probă de 25 cm^3 de soluție, căreia i se adaugă iodură de potasiu și acid sulfuric. Iodul liber se titrează cu $8,67 \text{ cm}^3$ soluție de tiosulfat de sodiu al cărui titru $T = 0,2482 \text{ g/cm}^3$. Să se calculeze conținutul procentual de peroxid de hidrogen în perhidrolul analizat.

5.1.10. În multe analize, iodul este pus în libertate din iodură de potasiu cu substanță titrimetrică oxidantă conform ecuației reacției:

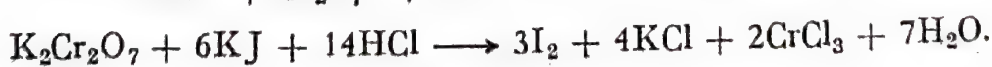
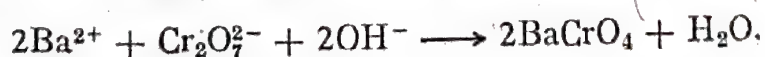
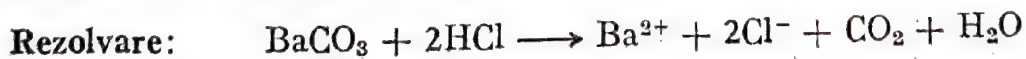


a) Egalați ecuația reacției de mai sus.

b) Calculați valoarea f.e.m. E° pentru această reacție, explicând de ce este necesar să se lase flaconul iodometric acoperit cu dop 10—15 minute de la amestecarea reactivilor și apoi se titrează iodul cu soluție titrată de tiosulfat.

c) Calculați echivalentul dicromatului de potasiu.

5.1.11. O probă de 1 g de carbonat de bariu se dizolvă în acid clorhidric. După îndepărtarea CO_2 prin fierbere, se precipită bariu sub formă de cromat prin adăugarea a 50 cm^3 soluție 1 n dicromat de potasiu la pH bazic. Se filtrează cromatul de bariu și în filtrat se adaugă iodură de potasiu și acid clorhidric pentru determinarea excesului de dicromat de potasiu. Iodul pus în libertate se titrează cu 30 cm^3 soluție de tiosulfat de sodiu 1 n. Determinați puritatea carbonatului de bariu.



$$\frac{E_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}}{E_{\text{I}_2}} = \frac{m_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}}{m_{\text{I}_2}}; \quad \frac{E_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}}{E_{\text{tiosulfat}}} = \frac{m_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}}{V \cdot T};$$

$$m_{K_2Cr_2O_7} = 1,47 \text{ g}; \quad E_{K_2Cr_2O_7} = \frac{294}{6} = 49,$$

masa de $K_2Cr_2O_7$ ce precipită $Ba^{2+} = \frac{50 \cdot 49}{1000} - 1,47 = 0,98 \text{ g}$, deci $\frac{0,98}{294}$ echivalenți.

Dacă numărul de echivalenți de dicromat de K și $BaCO_3$ sînt egali, atunci procentul va fi: $\frac{0,98 \cdot 197}{294} \cdot 100 = 65,66 \%$.

5.1.12. Determinați cantitatea de acid sulfuric 98% ce se poate obține prin arderea unei tone de pirită de puritate 80%, dacă cenușa piritică mai conține 6% pirită nearsă și impuritățile sînt nevolatile. Discutați toate reacțiile redox specificînd natura oxidantului.

*5.1.13. Se arde o tonă de pirită ce conține 40% impurități. Cunoscînd că randamentele parțiale pentru reacția de prăjire și de conversie a dioxidului de sulf sînt 80% și 98% să se determine cantitatea obținută de acid sulfuric cu 20% SO_3 (oleum).

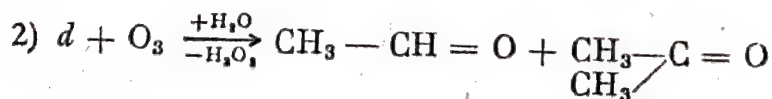
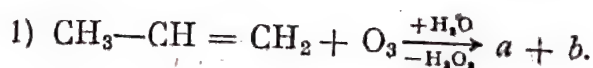
5.1.14. Avînd ca materii prime aer și apă, arătați toate fazele de obținere a substanței cu formula procentuală N = 35%, O = 60%, H = 5%, substanță ce reprezintă un important îngrășămint chimic. Realizați o schemă ce cuprinde scara numerelor de oxidare ale atomului de azot în toate fazele procesului.

*5.1.15. Într-o instalație de sinteză a amoniacului se introduc 896 m³ amestec de hidrogen și azot în proporție stoechiometrică. Știînd că în amestecul gazos obținut după reacție se găsesc 25% procente molare de amoniac, să se determine randamentul reacției de sinteză și volumul de aer (20% O_2) necesar oxidării catalitice a amoniacului, dacă se folosește un exces de 10% aer (procent volumic).

5.1.16. Ozonul este un compus puternic endoterm, descompunîndu-se ușor conform reacției: $O_3 \rightleftharpoons O_2 + [O]$.

Discutați reacția de oxidare a sulfurii negre de plumb, știînd că se obține un compus alb cristalin.

5.1.17. Discutați reacțiile redox și aranjați compușii carbonilici rezultați în ordinea creșterii caracterului oxidant. Care din acești compuși pot fi oxidați de reactivul Fehling?

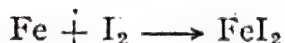
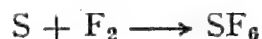


5.1.18. Un volum de 12,3 l oxigen (c.n.) se supune ozonizării și se obține un amestec de gaze ce conține 5% ozon. Să se determine:

a) volumul de ozon obținut;

b) volumul de soluție de KI 2 n ce este oxidat de ozonul format.

5.1.19. Explicați reacțiile următoare ținând cont de tăria oxidantului:



5.1.20. Explicați variația tăriei caracterului oxidant în seria acizilor HNO_3 , H_2SO_4 , H_3PO_4 ținând cont de:

- electronegativitatea și raza atomică a atomului central;
- tipul legăturilor chimice din formula structurală a acidului;
- stabilitatea termică a anhidridelor respective.

Propuneți un experiment reprezentativ pentru a ilustra concluzia obținută.

5.1.21. Se diluează la balon cotat de 250 cm³, 200 g soluție de acid HA de concentrație 31,5%. O probă de 10 cm³ soluție de acid din balonul cotat se neutralizează cu 10 cm³ soluție de NaOH 4*n*.

Un volum de 25 cm³ soluție de acid din balonul cotat reacționează cu o cantitate de metal ce conține $2258,625 \cdot 10^{19}$ atomi. Știind că metalul este caracterizat de $\varepsilon^\circ = +0,34$ V, determinați:

- acidul HA;
- echivalentul acidului în reacția redox;
- regula generală pentru calcularea echivalentului unei substanțe ce participă în 2 reacții consecutive.

5.1.22. Explicați de ce sărurile oxiacizilor sînt mult mai stabile ca acizii respectivi și pentru a-și manifesta caracterul oxidant trebuie încălzite.

Arătați care din următoarele săruri vor avea caracter oxidant?

- | | |
|----------------------|--------------------------|
| — Carbonat de natriu | — Clorat de potasiu |
| — Azotat de natriu | — Fosfat de potasiu |
| — Sulfat de natriu | — Permanganat de potasiu |

Scrieți ecuațiile chimice corespunzătoare.

5.1.23. Praful de pușcă conține 75% KNO_3 , 12,5% S pulbere și 12,5% C. Știind că acțiunea sa se datorește unui volum mare de gaze, scrieți ecuațiile reacțiilor chimice corespunzătoare.

*5.1.24. Un volum de 6,72 l (c.n.) amestec gazos compus din două substanțe A și B, barbotat prin soluție de NaOH, formează un amestec de săruri care recristalizate din soluție, dau la încălzire același compus X și 0,5 l oxigen. Determinați compoziția molară a amestecului de gaze, dacă substanța A conține 53,33% oxigen și prin oxidare formează substanța B cu 69,56% oxigen, iar un amestec echimolar de substanță A și dioxid de carbon are densitatea în raport cu hidrogenul $d_{\text{H}_2} = 18,5$. Din aceste reacții care se numește reacție de disproportionare?

5.1.25. Se descompune termic azotatul unui metal monovalent obținându-se 5,4 g reziduu și 1,68 dm³ amestec de gaze în raport molar de 1:2. Determinați prin calcul:

- masa azotatului,
- masa moleculară medie a amestecului gazos.

5.1.26. Aceeași cantitate de substanță de forma abc_3 se folosește în laborator la prepararea a două gaze. Să se determine raportul volumic al acestora, dacă numerele atomice ale celor trei elemente satisfac relațiile:

$$\begin{cases} Z_1 - Z_2 = 2 \\ Z_2 - Z_3 = 9 \\ (Z_2 + Z_3) - Z_1 = 6. \end{cases}$$

5.1.27. Folosind substanțele: carbonat de sodiu, azotat de natriu, clorură de crom (III) realizați transformarea redox: $Cr^{+3} \longrightarrow Cr^{+6}$, specificând culoarea compuşilor la cele două stări de oxidare diferite și natura oxidantului

5.1.28. Se produce detonația unei cantități de azotat de amoniu cu masa de 1 kg într-o incintă cu un volum de 2 l. Dacă temperatura este de 1773 K, care va fi presiunea gazelor rezultate?

5.1.29. Scrieți cele trei procese redox ce pot avea loc în urma interacțiunii dintre K_2CrO_4 , $FeCl_2$, H_2SO_4 .

5.1.30. Un amestec de alcan și alchenă cu același număr de atomi de carbon are densitatea în raport cu hidrogenul $d_{H_2} = 28,8$, iar presiunile parțiale ale componentelor sînt respectiv 4:1. Dacă amestecul este oxidat de 200 cm³ soluție $K_2Cr_2O_7$ 2n și alchena prezintă 2 diastereoizomeri să se determine:

- cele 2 semicupluri redox;
- compoziția procentuală masică a amestecului.

Rezolvare:

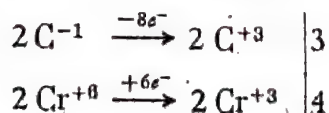
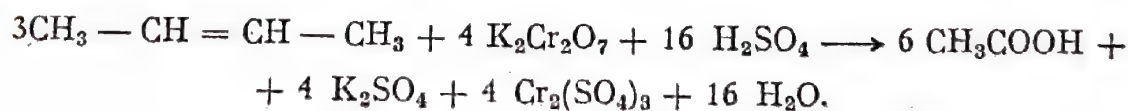
- determinarea celor 2 componente:

$$M_{C_nH_{2n+2}} = 14n + 2; \quad \frac{(14n + 2) \cdot x_1 + 14n \cdot x_2}{(x_1 + x_2) \cdot 2} = 28,8.$$

$$M_{C_nH_{2n}} = 14n$$

$$\frac{x_1}{x_2} = \frac{p_1}{p_2} = \frac{4}{1} \quad \frac{(14n + 2) \cdot 4x_2 + 14n \cdot x_2}{10 x_2} = 28,8; \quad n = 4$$

Cele două hidrocarburi sînt C_4H_{10} ; C_4H_8 ; butena 2 prezintă izomerie geometrică.



200 ml soluție $K_2Cr_2O_7$ conține 0,4 E, deci $\frac{0,2}{3}$ moli. Din ecuație rezultă că numărul de moli de alchenă este 0,05; numărul de moli de alcan va fi 0,2 moli. $C_{alcan} = 80,55\%$.

*5.1.31. O probă ce cântărește 0,3 g și conține un amestec de clorură de sodiu și iodură de sodiu, necesită pentru precipitare 30 cm³ soluție 0,1 *n* AgNO₃. Se ia o probă identică de amestec și se tratează cu soluție acidă de dicromat de potasiu încălzindu-se apoi pentru eliminarea vaporilor formați. Soluției rămase îi sînt necesari doar 20 cm³ soluție de AgNO₃ 0,1 *n* pentru precipitare. Să se calculeze procentul de clorură și iodură de sodiu din probă.

5.1.32. Reacția vulcanului constă în descompunerea termică a unui dicromat de forma X₂Cr₂O₇. Scrieți ecuația reacției chimice știind că 5,04 g dicromat formează ca reziduu solid 3,04 g oxid metalic verde și 448 cm³ gaz diatomic și apă. Determinați:

- a) natura dicromatului;
- b) procesul redox.

5.1.33. Aceeași cantitate de clorat de potasiu, permanganat de potasiu și dicromat de potasiu se folosește pentru obținerea clorului. Determinați raportul volumelor de clor obținute.

5.1.34. Permanganatul de potasiu este oxidant atît în soluție acidă cît și în soluție neutră sau alcalină.

- a) Cunoscînd valorile potențialelor standard, explicați de ce se folosește permanganometria în mediul acid.
- b) Care este echivalentul KMnO₄ în mediul acid?
- c) Scrieți ecuațiile chimice corespunzătoare reacțiilor de dozare a următoarelor substanțe: sulfiți, azotiți, FeCl₂, H₂O₂.

5.1.35. Pentru stabilirea concentrației unei soluții de permanganat se folosește adesea acidul oxalic (H₂C₂O₄ · 2H₂O).

- a) Scrieți ecuația reacției chimice și calculați f.e.m. știind că pentru sistemul reducător $E^\circ = 0,5$ V.
- b) Calculați echivalentul chimic al acidului oxalic.
- c) Explicați de ce este necesară încălzirea soluției de acid oxalic.

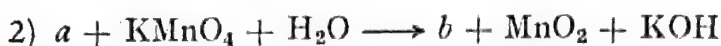
5.1.36. Un amestec de sulfat de Fe (II) și sulfat de Fe (III) ce cântărește 2 g, se acidulează cu H₂SO₄ 4 *n* și se titrează cu 50 cm³ soluție de KMnO₄ 0,1 *n*. Dacă aceeași cantitate de soluție de analizat se tratează la cald cu acid sulfuric și zinc, după răcire, soluția se titrează cu 100 cm³ soluție de KMnO₄ 0,1 *n*. Determinați compoziția cantitativă a Fe²⁺ și Fe³⁺ din amestec, precum și puritatea amestecului de săruri.

*5.1.37. Prin dizolvarea a 3,52 g amestec de săruri ce conțin același anion și același cation în stări de oxidare diferite se formează o soluție care precipită la tratarea cu soluție de BaCl₂. Soluția amestecului de săruri, tratată în prealabil cu acid fosforic, reacționează cu 100 cm³ soluție de KMnO₄ 0,1 *n*. Determinați compoziția calitativă și cantitativă a amestecului.

5.1.38. Soluția obținută prin dizolvarea a 2 g sideroză în acid sulfuric, reacționează cu 20 cm³ soluție de KMnO₄ cu $T = 0,0158$ g/cm³. Calculați puritatea siderozei.

5.1.39. Avînd la masa de lucru substanțele: sulfit de sodiu, permanganat de potasiu, acid clorhidric, clorură de bariu, arătați cum se poate obține sulfat de bariu. Specificați agentul oxidant.

5.1.40. Se dă șirul reacțiilor de mai jos:



Să se determine:

a) substanțele notate cu litere: $a \dots d$;

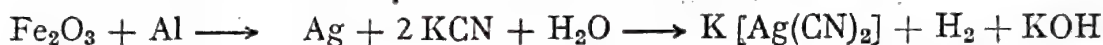
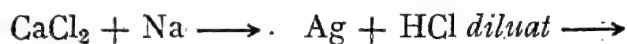
b) discutarea redox a reacțiilor (2) și (3);

c) puritatea carbidului, dacă s-au folosit 7 g carbid, iar în reacția (3) sînt necesari 200 cm³ soluție 1 n KMnO₄.

5.1.41. Explicați cu ajutorul valorilor electronegativității și a potențialelor standard caracterul reducător al metalelor.

Aranjați metalele: Al, Pb, K, Fe, Zn, Ag, Cu, Au, Na în ordinea creșterii caracterului reducător.

5.1.42. Argumentați în două moduri care din următoarele reacții sînt posibile.



b) Explicați posibilitatea metalelor inactive de a se dizolva în HCN, acid foarte slab.

5.1.43. Cunoscînd activitatea metalelor și proprietățile lor, determinați metalul din informațiile de mai jos și scrieți ecuațiile reacțiilor chimice.

1) Nu se dizolvă în acizi diluați, dar se dizolvă în acid sulfuric concentrat. Soluția obținută în prezența amoniacului formează o colorație albastră datorită unei combinații complexe.

2) Nu se dizolvă în H₂SO₄ mai concentrat de 80 %, dar se dizolvă în H₂SO₄ diluat. Soluția obținută la dizolvare tratată cu NaOH dă un precipitat alb floconos, care adsorbînd oxigenul din aer devine roșu-brun.

3) Nu se dizolvă în acizi diluați, dar se dizolvă în H₂SO₄ concentrat. Soluția obținută precipită cu soluția de acid clorhidric un compus alb-brinzos ce se dizolvă în amoniac.

4) Arde în aer cu flacără verde-albăstruie, dînd un oxid folosit ca pigment și care se mai poate forma și prin reacția metalului respectiv cu vaporii de apă. Se dizolvă în acizi diluați, dar și în baze concentrate, degajînd hidrogen.

5) Arde în aer dînd o lumină puternică și reacționează cu apa numai la încălzire.

Soluția clorurii metalului tratată cu fosfat disodic în mediu amoniacal formează un precipitat care prin calcinare dă un compus foarte stabil din clasa pirofosfaților.

6) Numai pulberea metalului se oxidează, reacția fiind puternic exotermă ($\Delta H = -1\,684,54 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). Reacționează cu apă numai activat cu săruri de mercur și baza sa are caracter amfoter. Nu reacționează deloc cu acidul azotic.

7) Foițe subțiri ale metalului reacționează la 473 K cu clorul, formînd ace roșii, care hidrolizează ușor, dînd o soluție roșie-brună. Dacă clorura se dizolvă în acid clorhidric se obține cea mai stabilă combinație a metalului sub formă de ace lungi galbene.

5.1.44. Se supun transformării în calaican ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 5 g de Fe de puritate 80 %. Dacă s-au obținut 13,9 g produs de reacție să se determine:

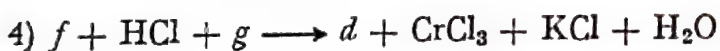
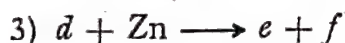
- randamentul reacției;
- volumul de acid sulfuric 30 % ($\rho = 1,22 \text{ kg/dm}^3$) necesar transformării;
- volumul de apă necesar diluării soluției de H_2SO_4 98 % pentru a se forma soluția de H_2SO_4 30 %.

5.1.45. O probă dintr-un aliaj echimolar este formată din 30 % metal divalent și fier.

Dacă proba se tratează cu acid sulfuric concentrat se degajă 672 cm^3 hidrogen. Să se determine metalul și masa probei de aliaj.

5.1.46. Se prepară o soluție de acid sulfuric prin amestecarea a 200 cm^3 soluție de H_2SO_4 49 % ($\rho = 1,385 \text{ kg/dm}^3$) cu 100 cm^3 soluție de H_2SO_4 0,2 n. Soluția obținută reacționează cu 400 cm^3 soluție de NaOH 10 % ($\rho = 1,109 \text{ kg/dm}^3$). Dacă excesul de acid dizolvă o cantitate de metal X ce intră în compoziția alamei, iar sulfura sa intră în compoziția pigmentului litopon, să se determine numărul de electroni ce-au participat la reacția de oxidare.

5.1.47. Se dă șirul reacțiilor de mai jos;



Se cere:

- formulele substanțelor notate cu litere;
- substanțele cu caracter reducător din fiecare proces redox;
- puritatea piritei, dacă în transformarea 4) s-au consumat 100 cm^3 soluție decinormală de substanță g, iar proba de pirită cîntărea 2 g.

5.1.48. Enumerați 3 nemetale cu caracter reducător și comparați valoarea electronegativității acestora cu cea a nemetalelor cu caracter oxidant.

5.1.49. Scrieți ecuațiile reacțiilor chimice în care nemetalul carbon își manifestă caracterul reducător în procesele:

- obținerea metalului Pb din galenă;
- obținerea P_4 din $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$;
- obținerea tetraclorurii de siliciu din dioxid de siliciu.

5.1.50. Scrieți ecuațiile chimice ale celor 3 transformări ce reflectă caracterul reducător al hidrogenului și în care produșii de reacție să fie: cupru, alcool metilic, sulf.

5.1.51. Se supun calcinării 1,4 g amestec, compus din două substanțe simple și se formează o singură substanță X. Substanța X la dizolvarea în

soluție de acid clorhidric degajă 0,56 l (c.n.), gaz ce înegrește hîrtia de filtru îmbibată cu soluție de acetat de plumb. Aceeași cantitate de amestec reacționînd cu soluție de HCl degajă 0,56 l gaz (c.n.). Determinați compoziția calitativă și cantitativă a amestecului.

Rezolvare.

Dacă se formează o singură substanță X, înseamnă că cele două substanțe se găsesc în raport stoechiometric. Înegrirea hîrtiei duce la concluzia că acest gaz este H_2S . Se calculează masa de sulf: $m_s = \frac{0,56}{22,4} \cdot 32 = 0,8$ g, deci 0,6 g este masa de metal din amestec. Masa atomică a metalului:

$$E_M = \frac{16 \cdot 0,6}{0,8} = 12; \quad A_M = \frac{0,6}{\frac{0,56}{22,4}} = 24;$$

metalul este Mg; $C_{Mg} = 42,857\%$.

5.1.52. Un amestec de magneziu și sulf ce cîntărește 5 g se calcinează. Noul amestec format, tratat cu o soluție de HCl degajă 2,8 l (c.n.) amestec de gaze. Determinați compoziția masică a amestecului inițial.

5.1.53. Care din acizii sulfurului are caracterul reducător cel mai puternic?

a) Dacă în lava vulcanică se găsește acest acid și SO_2 scrieți reacția redox care arată formarea depozitelor de sulf în munții de origine vulcanică.

b) Scrieți cele 3 ecuații ale reacțiilor redox în care acidul este oxidat de: 1) permanganat de potasiu; 2) de acidul cu raportul masic H: S: O = 1:16:32; 3) de halogenul ce formează un ion cu configurația electronică $1s^2 \dots 5p^6$.

5.1.54. a) Argumentați în 2 moduri care din reacțiile de mai jos este posibilă:

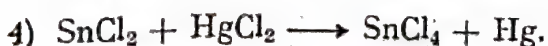
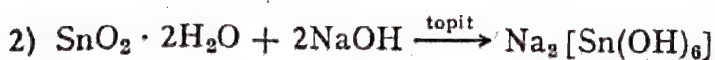


b) Scrieți sistemul redox pentru reacția posibilă specificînd reducătorul.

c) Pe baza structurilor electronice ale ionilor Fe^{2+} și Fe^{3+} explicați stabilitatea acestora și caracterul lor oxidant sau reducător.

d) Explicați cum se poate stabili o soluție de clorură de Fe (II).

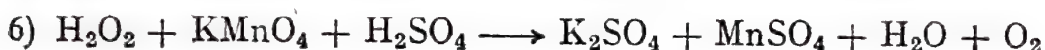
5.1.55. Pentru identificarea Sn din compoziția unui bronz sînt necesare procesele redactate prin ecuațiile:



- a) Aplicați legea conservării atomilor pentru ecuațiile de mai sus.
 b) Specificați reducătorii din transformările redox.
 c) Explicați tendința trecerii $\text{Sn}^{2+} \longrightarrow \text{Sn}^{4+}$ prin stabilitatea celor 2 ioni.

5.1.56. a) Dați 3 exemple de substanțe ce pot acționa și ca oxidanți și ca reducători.

b) Determinați caracterul oxidant sau reducător al apei oxigenate în transformările:



NOȚIUNI DE ELECTROCHIMIE

Breviar

A. *Pila galvanică* reprezintă dispozitivul în care se obține energie electrică din energie chimică datorită unei reacții redox.

Funcționarea unei pile se bazează pe capacitatea diferită de a se oxida sau reduce a cuplurilor redox; puterea oxidantă sau reducătoare a acestora este redată prin valoarea potențialului standard de electrod ϵ^0 . După recomandările IUPAC, valorile sînt date numai pentru reacțiile de reducere respective.

$$(\epsilon_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76 \text{ V}).$$

Celula galvanică este alcătuită din doi electrozi. *Potențialul* unei celule galvanice se mai numește *tensiune electromotoare a pilei*; se notează cu E și reprezintă însumarea algebrică a celor două potențiale de electrod.

$$E = \epsilon_{\text{catod}} - \epsilon_{\text{anod}} \quad (1)$$

În condiții standard (activitatea tuturor speciilor egală cu unitatea)

$$E^0 = \epsilon_+^0 - \epsilon_-^0$$

Dacă activitățile ($a = f \cdot c$) sînt diferite de unitate, atunci pentru un cuplu redox oarecare:



valoarea potențialului de electrod ϵ este dată de relația lui Nernst:

$$\epsilon = \epsilon^0 + \frac{RT}{ZF} \cdot \ln \frac{[\text{Ox}]^n}{[\text{Red}]^m} \quad (2)$$

R – constanta gazelor = 8,31 J/grad · mol

T – temperatura absolută K

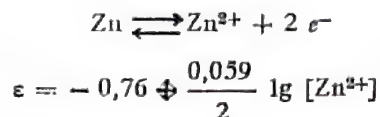
F – numărul lui Faraday (96 500 C/val)

$[\text{Ox}]$ și $[\text{Red}]$ – concentrațiile formei oxidate și reduse

La $T = 298 \text{ K}$ și dacă se folosește logaritmul zecimal, relația (2) devine

$$\varepsilon = \varepsilon^\circ + \frac{0,059}{Z} \lg \frac{[\text{Ox}]^m}{[\text{Red}]^n} \quad (3)$$

Dacă una din formele cuplului redox se află în stare pură, concentrațiile se consideră egale cu unitatea



Se determină valoarea potențialului de electrod cu ajutorul unor electrozi de referință cu potențiale constante.

Pentru electrodul de calomel $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(s)}/\text{KCl}$, valoarea potențialului depinde de concentrația soluției de KCl

- | | |
|---|----------------------------------|
| 1) $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(s)}/\text{KCl}$ (0,1 N) | $\varepsilon = 0,3338 \text{ V}$ |
| 2) $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(s)}/\text{KCl}$ (1 N) | $\varepsilon = 0,282 \text{ V}$ |
| 3) $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(s)}/\text{KCl}$ saturat | $\varepsilon = 0,242 \text{ V}$ |

B. În procesul de electroliză, celula electrolitică se transformă într-o pilă a cărei t.e.m. (E) se opune tensiunii exterioare de electroliză. Tensiunea de electroliză va trebui să însumeze atât potențialul necesar pentru a învinge t.e.m. a pilei cât și o parte care să învingă rezistența celulei și supratensiunile (η) datorate polarizării

$$E = \varepsilon_+ - \varepsilon_- + \eta_+ + \eta_- + RI$$

În procesul de electroliză separarea unui ion se consideră completă dacă concentrația lui scade de 10^5 ori.

5.1.57. Folosind valorile ε° ale metalelor (anexa 4)

- Determinați celula galvanică cu potențialul standard maxim.
- Scrieți reprezentarea schematică a pilei.
- Determinați cele 2 semireacții și reacția generatoare de curent a pilei respective.

d) Calculați valoarea potențialului E° .

5.1.58. a) Formați elementul galvanic cu potențialul standard minim cunoscând valorile potențialelor de electrod.

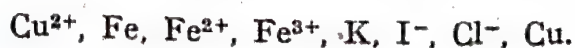
b) Calculați valoarea lui E° și scrieți reacția generatoare de curent.



5.1.59. Ordonăți particulele de mai jos în funcție de creșterea puterii oxidante, identificând reactantul cel mai oxidant:



5.1.60. Ordonăți particulele de mai jos în funcție de creșterea puterii reducătoare:



5.1.61. Pentru a reduce Sb din SbCl_3 se va folosi Fe sau FeCl_2 ? Scrieți celula galvanică corespunzătoare și determinați valoarea lui E° .

$$(\epsilon_{\text{Sb}^{3+}/\text{Sb}}^\circ = 0,1 \text{ V}).$$

5.1.62. Determinați oxidantul ce poate oxida iodura de potasiu, dar nu oxidează bromura de potasiu. Scrieți ecuația chimică și calculați E° .

5.1.63. Ce metal poate reduce Zn^{2+} din sărurile sale, dar nu poate reduce Mg^{2+} ? Scrieți celula galvanică corespunzătoare și calculați E° .

5.1.64. Ce oxidant poate oxida ionul de fluorură?

5.1.65. Completați în tabelul de mai jos reacțiile ce au loc la electrozii următoarelor pile galvanice specificând și reacția generatoare de curent.

- 1) $\text{Mg} / \text{MgSO}_4 // \text{CuSO}_4 / \text{Cu}$
- 2) $\text{Pt} / \text{Sn}^{2+}, \text{Sn}^{4+} // \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+} / \text{Pt}$
- 3) $\text{Ag} / \text{AgCl}_{(s)} \text{ KCl} // \text{KCl} / \text{Hg}_2\text{Cl}_{2(s)} / \text{Hg}$
- 4) $\text{Pt} (\text{H}_2) / \text{H}_2\text{O} / (\text{O}_2) \text{ Pt}$
- 5) $\text{Ag} / \text{AgNO}_{3(c_1)} // \text{AgNO}_{3(c_2)} / \text{Ag} \quad c_2 > c_1$
- 6) $\text{Pt} / \text{H}_2 (1 \text{ atm}), \text{H}^+ // \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+} / \text{Pt}$
- 7) $\text{Zn} / \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ soluție} / \text{Cu}$
- 8) $\text{Zn} / \text{ZnSO}_4 // \text{KCl} / \text{AgCl}_{(s)} / \text{Ag}$

| Celula nr. | Procese de la anod | Procese de la catod | Reacția generatoare de curent |
|------------|--------------------|---------------------|-------------------------------|
| 1. | | | |
| 2. | | | |

5.1.66. Reprezentați simbolic pilele:

- a) Daniel;
- b) Volta;
- c) Leclanché;
- d) electrod de hidrogen — electrod de calomel saturat;
- e) acumulator cu plumb.

5.1.67. Scrieți simbolul pilelor bazate pe reacțiile:

- 1) $2\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{KI} \longrightarrow \text{I}_2 + 2\text{KOH} + 2\text{H}_2\text{O}$
- 2) $\text{Fe} + \text{CuSO}_4 \longrightarrow \text{FeSO}_4 + \text{Cu}$
- 3) $\text{Pb} + \text{HCl} \longrightarrow \text{PbCl}_{2(s)} + \text{H}_2$

5.1.68. Calculați valoarea potențialului electrodului de hidrogen introdus într-o soluție apoasă:

- a) neutră,
 - b) 20% HCl ($\rho = 1,09 \text{ kg/dm}^3$),
- dacă $T = 298 \text{ K}$ și $p = 1,013 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2$.

5.1.69. Calculați potențialul electrodului de oxigen introdus într-o soluție apoasă neutră în condiții standard, dacă potențialul standard al procesului $\text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2} \text{O}_2 + 2e^- \longrightarrow 2\text{HO}^-$ este $\varepsilon^\circ = 0,41 \text{ V}$.

5.1.70. Calculați E° pentru pila:



5.1.71. Calculați potențialul pilei Daniel cunoscând că soluția de sulfat de cupru s-a format prin dizolvarea a 5 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ în 2 l soluție, iar 1 l soluție de ZnSO_4 conține 16,13 g sare.

5.1.72. Celulele galvanice:

1. $\text{Mg} / \text{MgSO}_4 \text{ } 0,1 \text{ m} / \text{KCl saturat}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2 / \text{Hg}$

2. $\text{Cd} / \text{CdSO}_4 \text{ } 1 \text{ m} / \text{KCl saturat}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2 / \text{Hg}$

au tensiunile electromotoare $E_1 = 2,61 \text{ V}$ și $E_2 = 0,612 \text{ V}$.

a) Să se determine valoarea potențialelor standard pentru electrozii metalici.

b) Care va fi potențialul pilei formată din electrozii celor două metale?

5.1.73. a) Calculați potențialele unui electrod inert introdus într-o soluție de permanganat de potasiu cu: 1) $\text{pH} = 1$ și 2) $\text{pH} = 4$, considerând concentrațiile formei oxidate și reduse egale.

b) Cum influențează aciditatea puterea oxidantă a oxidantului?

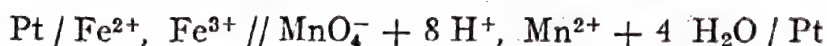
5.1.74. Să se determine tensiunea electromotoare standard pentru pilele galvanice construite din:

a) electrod de Fe și electrod de calomel saturat,

b) electrod de Cu și electrod de calomel saturat.

Scrieți simbolul acestor pile.

5.1.75. Se dă o pilă formată din doi electrozi redox:



Determinați:

a) tensiunea electromotoare standard a pilei,

b) sensul în care procesul decurge spontan,

c) electrodul pozitivă al pilei.

5.1.76. a) Scrieți pila formată din doi electrozi X și Y, care au față de electrodul de calomel saturat potențialele 1 V și 0,558 V, cunoscând că X este un metal activ și Y un metal inactiv.

b) Care va fi potențialul acestei pile?

5.1.77. O pilă formată dintr-un electrod indicator de hidrogen și un electrod de calomel 0,1 n introdusă în soluție de amoniac de concentrație 10^{-3} n indică o.t.e.m. = 0,569 V. Să se determine concentrația ionilor hidroxid din soluția de amoniac.

Rezolvare:

Pila $\text{Pt} / \text{H}_2 (1 \text{ atm}), \text{H}^+ // \text{KCl}, \text{Hg}_2\text{Cl}_{2(s)} / \text{Hg}$

$$E = \varepsilon_{\text{calomel}} - \varepsilon_{2\text{H}^+/\text{H}_2}; 0,8648 = 0,338 - \varepsilon_{2\text{H}^+/\text{H}_2};$$

$$\varepsilon_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,531 \text{ V}; \varepsilon_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = \varepsilon^\circ + 0,059 \lg [\text{H}^+];$$

$$\lg [\text{H}^+] = -9; [\text{H}^+] = 10^{-9}; [\text{OH}^-] = 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}.$$

5.1.78. După un timp de funcționare a unei pile Daniel se constată că masa plăcii anodice a scăzut cu 0,9795 g. Să se calculeze:

- cantitatea de electricitate debitată de pilă;
- cu cât a crescut masa plăcii de cupru.

5.1.79. Cum se va scrie simbolic pila galvanică cu care se poate măsura potențialul de coroziune pentru:

- Fe în mediul acid;
- Al în mediul alcalin.

Scrieți fenomenele chimice de la electrozi.

5.1.80. Cum se scrie simbolic celula galvanică în care se realizează protecția catodică a Fe cu anod de sacrificiu de Zn, pentru a putea măsura potențialul de coroziune?

5.1.81. Scrieți simbolul pilelor formate din electrozi de Zn și Al tehnic, introduși în soluție de:

- clorură de sodiu,
- acid sulfuric, dacă se constată că pilele debitează curent.

5.1.82. Prin ruginirea unei plăcuțe de fontă ce conține 5% C, masa acesteia crește cu 33 g. Se cere:

- masa plăcuței înainte și după ruginire, considerînd că doar 50% din fier s-a transformat în rugină;
- timpul cât a durat ruginirea, în ipoteza că în fiecare secundă atomii de fier puneau în libertate $38178 \cdot 10^{12}$ electroni pentru a trece la Fe^{2+} .

5.1.83. Pila Daniel este o pilă reversibilă. Fiind conectată la o sursă de curent exterioră, cu potențialul de 1,5 V, scrieți reacțiile ce au loc la electrozi. Comparați potențialul exterior cu potențialul pilei Daniel.

5.1.84. O soluție apoasă ce conține bromură de potasiu și iodură de potasiu în concentrație egală se supune fenomenului de electroliză. Care dintre cei doi anioni se va depune primul? Dacă concentrațiile ionilor ar fi $[\text{Br}^-] = 10^{-5} \text{ m}$ și $[\text{I}^-] = 10^{-5} \text{ m}$ ce anion se depune primul?

5.1.85. O soluție ce conține ioni de Ag^+ și de Cu^{2+} în concentrație egală de 10^{-2} m se supune electrolizei. Arătați dacă separarea primului ion este completă cînd începe reducerea celui de-al doilea ion metalic.

Rezolvare:

$$\varepsilon_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0,8 + 0,059 \lg [10^{-2}] = 0,682 \text{ V.}$$

$$\varepsilon_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,34 + \frac{0,059}{2} \lg [10^{-2}] = 0,281 \text{ V.}$$

La potențialul la care începe depunerea cuprului, concentrația ionilor de Ag^+ este:

$$0,281 = 0,8 + 0,059 \lg [\text{Ag}^+]; [\text{Ag}^+] = 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$\text{Raportul } \frac{10^{-2}}{10^{-9}} = 10^7 > 10^5.$$

5.1.86. Un halogen X_2 reacționând cu 5,85 g metal al cărui ion monovalent are configurația electronică a Ar, formează 24,9 g sare. Prin dizolvarea sării în apă se formează 500 cm³ soluție ce se supune electrolizei cu catod inert și anod de argint. Să se stabilească:

- natura halogenului;
- tensiunea de electroliză, dacă rezistența celulei de electroliză este 0,2 Ω și intensitatea curentului 0,1 A.

5.1.87. O soluție acidă de sulfat de cupru 0,1 m se supune electrolizei cu electrozi inerti. Arătați cu ce valoare se va negativa potențialul catodului la separarea completă a ionului de cupru. Calculați tensiunea de electroliză, dacă supratensiunea oxigenului este 0,5 V.

5.1.88. Explicați de ce la încărcarea acumulatorului de plumb nu are loc procesul de electroliză a apei ($\epsilon_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 1,23 \text{ V}$) în locul proceselor de încărcare. Scrieți ecuațiile reacțiilor din această pilă.

5.1.89. Ce cantitate de nichel se obține la electroliza unei soluții acide de clorură de nichel, (NiCl_2), dacă timpul de electroliză este 30 minute, tensiunea de electroliză 2,5 V, tensiunea de polarizare 2 V, rezistența celulei 0,5 Ω și randamentul de curent 75%?

5.1.90. Echivalenții electrochimici a două metale divalente sînt 0,5803 mg și 0,2901 mg. Determinați cele două metale și arătați ce metodă se folosește pentru depunerea electrolitică selectivă.

Indicație: $K_{\text{instabilitate}} = 2,5 \cdot 10^{-19}$; $K_{\text{instabilitate}} = 10^{-37}$.

5.1.91. La electroliza unei soluții de sulfat de cupru se folosește o celulă de electroliză cu rezistența 1,1 Ω alimentată de trei elemente galvanice legate în serie, fiecare element avînd o tensiune electromotoare de 2 V și rezistența interioară de 0,3 Ω . S-a determinat o tensiune electromotoare de polarizare egală cu 1,5 V.

- Determinați masa de cupru depusă la catod în 30 minute dacă:
 - electrozii sînt inerti;
 - electrozii sînt de cupru.
- Scrieți ecuațiile reacțiilor în cele două cazuri și explicați formarea H_2SO_4 în spațiul anodic.

Indicație: $I = \frac{nE - E_{\text{polarizare}}}{R + nr}$, n = număr elemente galvanice,
 r = rezistența interioară.

5.1.92. Se supune electrolizei cu catod solid (Fe) 2 000 litri saramură ce conține 310 g/l clorură de natriu. Dacă la un randament de curent de 90 % se obțin 3 470 kg soluție, determinați concentrația procentuală a soluției de hidroxid de sodiu obținută. Explicați mecanismul electrolizei cu catod solid și comparați cu mecanismul electrolizei cu catod de mercur.

5.1.93. La electroliza unei topituri de clorură metalică se consumă 40,2 A.h. O zecime din cantitatea de metal alcalin obținută se dizolvă în 294,3 g apă și se formează o soluție de concentrație 2,8%. Să se determine cantitatea de halogenură electrolizată.

5.1.94. O soluție de FeCl_3 ce conține 6,5 g sare se supune electrolizei cu un curent de 20 mA. Să se scrie mecanismul electrolizei și să se determine timpul de electroliză dacă s-au degajat la anod 448 cm³ clor (c.n.) și soluția rămasă nu dă reacție de culoare cu soluția de KSCN.

5.1.95. Acoperirile cu crom metalic se realizează electrolitic din soluția de acid cromic folosind un curent de 100 A timp de 5 ore. Știind că masa catodului a crescut cu 104 g să se determine randamentul procesului catodic.

5.1.96. Două celule de electroliză sînt legate în serie; una din celule are electrozii din cupru și a doua dintr-un metal monovalent X. Dacă masa catodului de Cu a crescut cu 0,48 g, iar masa catodului X cu 1,62 g, să se determine metalul X.

5.1.97. La electroliza unei soluții în care s-a dizolvat sarea de sodiu a unui acid monocarboxilic saturat se obțin la cei doi electrozi volume egale de hidrogen.

- a) Determinați acidul și scrieți ecuațiile reacțiilor chimice.
- b) Dacă la anod s-a degajat etenă, ce sare s-a supus electrolizei?

5.1.98. La electroliza unei soluții în care s-a dizolvat sarea de sodiu a unui acid monocarboxilic saturat se obține la anod un amestec de gaze cu $\bar{M} = 39,3$. Când acest amestec este barbotat în apă de var, masa soluției crește cu 440 g. Să se determine:

- a) masa sării electrolizate;
- b) volumul gazului degajat la catod în condiții normale.

5.1.99. Se reduc electrochimic 8,4 g nitroderivat al benzenului și se consumă 57 900 C. Să se determine nitroderivatul.

5.1.100. În procesul de coroziune a unei bare de fier s-a determinat un curent de dizolvare anodică egal cu 0,5 mA. Să se determine timpul în care bara de fier va pierde 1 g.

5.1.101. Un conductor metalic cu lungimea de 50 cm și diametrul de 5 mm se nichelează. Să se determine grosimea stratului de Ni depus ($\rho_{\text{Ni}} = 9 \text{ g/cm}^3$), dacă curentul cu o densitate de curent de 0,1 A/cm² trece prin electrolizor o oră.

5.1.102. O piesă cu suprafață de 10 dm² se protejează împotriva coroziunii prin nichelare și cromare din soluții de sulfat de nichel și acid cromic. Dacă intensitatea curentului în cele două băi este respectiv 2 A și 100 A și grosimea peliculelor depuse este de 10 μ și 3 μ să se determine timpul necesar electrolizei ($\rho_{\text{Cr}} = 7,3 \text{ g/cm}^3$).

ECHILIBRE ÎN SISTEME REDOX

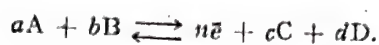
Breviar.

Pentru reacția $p \text{ Ox}_1 + m \text{ Red}_2 \rightleftharpoons m \text{ Red}_1 + p \text{ Ox}_2$

$$K_{\text{redox}} = \frac{[\text{Red}_1]^m [\text{Ox}_2]^p}{[\text{Ox}_1]^p [\text{Red}_2]^m}, \text{ iar potențialul de echilibru pentru } \text{Red} \rightleftharpoons \text{Ox} + ne^-$$

$E_{eq} = \bar{E}_0 + \lg \frac{[Ox]}{[Red]}$, la 20°C , unde \bar{E}_0 se numește potențial *normal*. Se observă că atunci cînd $[Ox] = [Red]$, $E_{eq} = E_0$. Potențialul redox este pozitiv sau negativ după cum soluția a captat sau cedat electroni, deci soluția este oxidantă, sau reducătoare.

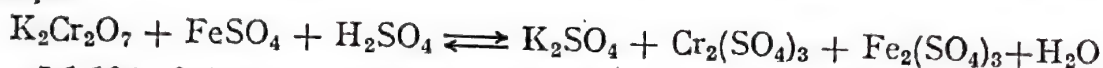
Generalizînd:



$$E_{eq} = E_0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \text{ sau}$$

$$E_{eq} = E_0 + \frac{0,059}{n} \lg K_c, \text{ unde } n \text{ reprezintă numărul de electroni circulați.}$$

5.1.103. Să se prezinte expresia constantei de echilibru redox pentru reacția:



5.1.104. Calculați potențialul de echilibru al unui fir de platină (electrod), introdus într-o soluție care conține un amestec de săruri feroase și ferice (Fe^{+2} și Fe^{+3}), de concentrații egale. Se cunoaște potențialul normal al cuplului $Fe^{+2}/Fe^{+3} = 0,77 \text{ V}$.

Rezolvare: ionii Fe^{+2} reducători. Electrocul metalic de platină va putea avea sarcină pozitivă sau negativă

$$E_{eq} = E_0 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{[Fe^{+3}]}{[Fe^{+2}]} = 0,77 + 0,059 \lg 1 = 0,77 \text{ V.}$$

5.1.105. Pentru un caz asemănător cu cel din problema (5.1.104), considerînd concentrația ionului Fe^{+2} de 3 ori mai mare decît concentrația ionului Fe^{+3} , să se determine valoarea potențialului de echilibru.

5.1.106. Dacă pentru amestecul de săruri Fe^{+2} , Fe^{+3} valoarea potențialului de echilibru este $0,7 \text{ V}$, să se determine raportul în care se vor afla cele două concentrații. Discuție pentru valori mai mari sau mai mici decît $0,7 \text{ V}$.

5.1.107. Considerînd că într-o soluție există un amestec de săruri Sn^{+2} și Sn^{+4} , iar potențialul normal al cuplului $Sn^{+2}/Sn^{+4} = 0,15 \text{ V}$, să se determine potențialul pentru care întreaga cantitate de Sn^{+2} să fie oxidată practic total la Sn^{+4} .

Indicație. Oxidarea este totală atunci cînd raportul

$$\frac{[Sn^{+2}]}{[Sn^{+4}]} > 1000$$

5.1.108. Pentru echilibrul $Ox + xH^+ + n\bar{e} \rightleftharpoons Red$, să se calculeze expresia potențialului de echilibru.

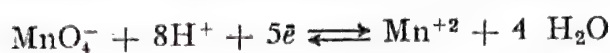
Aplicație: reacția:



Rezolvare: Se calculează E_{eq} .

$$E_{eq} = E_0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[Ox][H^+]^x}{[Red]} = E_0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[Ox]}{[Red]} - 0,059 \frac{x}{n} pH.$$

În mediu acid, echilibrul de oxido-reducere al permanganatului:



$$E_{eq} = E_0 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-] [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{+2}] [\text{H}_2\text{O}]^4}$$

Soluția fiind diluată, concentrația apei este constantă:

$$\begin{aligned} E_{eq} &= E_0 + \frac{0,059}{5} \lg [\text{H}_2\text{O}]^4 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-] [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{+2}]} = \\ &= E'_0 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{+2}]} - \frac{8}{5} \cdot 0,059 \text{ pH} \end{aligned}$$

Deoarece potențialul redox al permanganatului în mediu acid variază cu 0,093 V pentru fiecare unitate de pH, puterea oxidantă a permanganatului crește cu creșterea caracterului acid al soluției.

5.2. ECHILIBRE ÎN SISTEME OMOGENE LICHIDE

- A. Produsul ionic al apei, gradul de disociere, constanta de ionizare.
- B. Calculul concentrației ionilor de hidrogen și pH-ul (pOH-ul) soluțiilor de acizi (baze).
- C. Procesul de neutralizare.
- D. Hidroliza sărurilor, soluții tampon.

A. Produsul ionic al apei, gradul de disociere, constanta de ionizare

Breviar

$$[\text{H}^+] [\text{HO}^-] = 10^{-14} \text{ mol}^2 \cdot \text{l}^{-2} = K_{\text{H}_2\text{O}} \text{ (5.1) (alte notații: } K_w, K_{aq} \text{ etc.)};$$

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] \text{ (5.2)};$$

$$\text{pOH} = -\lg [\text{HO}^-]; \text{ pH} + \text{pOH} = 14 \text{ (5.3)};$$

$$\alpha = \frac{N'}{N} \text{ (5.4)};$$

α = gradul de disociere;

N' = număr de molecule disociate;

N = număr total de molecule;

$$[\text{X}^\pm] = n \cdot C_m \alpha \text{ (5.5)},$$

unde n = număr ioni în soluție, C_m = concentrația molară.

$$\text{Legea lui Ostwald: } K_a = \frac{\alpha^2 C_m}{1 - \alpha} \text{ (5.6)}.$$

5.2.1. a) Într-o soluție de HBr se găsesc 0,1 moli de hidroniu și 1,9 moli de HBr neionizat. Să se determine gradul de ionizare al acestei soluții.

Rezolvare:

$\text{HBr} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Br}^-$; 0,1 moli H_3O^+ rezultă din disocierea

a 0,1 moli HBr. Total moli dizolvați $1,9 + 0,1 = 2$; $\alpha = \frac{0,1}{2} = 0,05$ sau $\alpha = 5\%$.

b) În soluția unei baze BOH se găsesc $0,3 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ bază neionizată. Știind că $\alpha = 80\%$ și că volumul soluției este 2 l să se afle numărul inițial de moli de bază.

5.2.2. Să se determine concentrația efectivă a ionilor de K^+ și CO_3^{2-} dintr-o soluție de concentrație 20% de K_2CO_3 cu $\rho = 1,120 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, știind că procentul aparent de ionizare este 45%.

Rezolvare:

$$C_m = \frac{1000 \cdot 20}{\frac{100}{1,12} \cdot 138} = 1,62 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$[\text{K}^+] = n \cdot C_m \cdot \alpha = 2 \cdot 1,62 \cdot 0,45 = 1,458 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = n' \cdot C_m \alpha = 1 \cdot 1,62 \cdot 0,45 = 0,729 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}.$$

5.2.3. Știind că într-o soluție de HI de concentrație necunoscută, în care gradul de disociere al acidului este 0,9, concentrația ionilor de I^- este $1,4 \text{ mol l}^{-1}$, să se determine concentrația molară a soluției.

5.2.4. Calculați gradul de disociere al Na_2CO_3 într-o soluție de concentrație 1 molar, dacă concentrația ionilor Na^+ este pentru această soluție de $1,2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$.

5.2.5. În două pahare se găsesc 100 ml soluție $\text{CH}_3\text{—COOH}$ care conține 0,06 g CH_3COOH pur cu grad de disociere 1,2% și respectiv 500 ml soluție cu 0,03 g $\text{CH}_3\text{—COOH}$ pur și grad de disociere 12%. În care pahar concentrația ionilor de hidrogen (hidroniu) este mai mare?

Rezolvare:

$$C_{m_1} = 0,01 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}; C_{m_2} = 0,001 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

Primul pahar: $[\text{H}^+] = n \cdot C_{m_1} \alpha_1 = 1,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$.

Al doilea pahar: $[\text{H}^+] = n \cdot C_{m_2} \alpha_2 = 1,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, concentrații egale.

5.2.6. Într-un pahar se află 200 ml soluție $\text{CH}_3\text{—COOH}$ care conține 0,12 g CH_3COOH pur. Știind că pentru această soluție $\alpha_1 = 1,2\%$, să se determine de câte ori va crește concentrația ionilor de hidrogen, dacă prin diluție concentrația soluției a scăzut de 5 ori, iar $\alpha_2 = 20\%$ pentru soluția diluată.

5.2.7. Să se determine gradul de ionizare al $\text{CH}_3\text{—COOH}$ într-o soluție $M/20$, cunoscând $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

Rezolvare:

$$K_a = \frac{\alpha^2 C_m}{1 - \alpha} \text{ și pentru că } K_a < 10^{-5}, 1 - \alpha \rightarrow 1, \text{ deci } K_a = \alpha^2 \cdot C_m;$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C_m}} = \sqrt{\frac{1,8 \cdot 10^{-5}}{0,05}} = 1,9 \cdot 10^{-2}.$$

5.2.8. Să se determine constanta de aciditate a HCN, știind că pentru o soluție 10^{-2} molar, gradul de ionizare este $2 \cdot 10^{-4}$.

5.2.9. Cunoscând că o soluție de CH_3COOH are $\alpha = 4 \cdot 10^{-1}$, să se determine concentrația molară a acestei soluții ($K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$).

5.2.10. Cunoscând valoarea constantei de aciditate a acidului HX $K_a = 7,1 \cdot 10^{-7}$ să se determine concentrația ionilor de hidroniu dintr-o soluție cu concentrația molară 0,2 și volumul 2 l. Care va fi concentrația ionilor de hidroniu dintr-o soluție cu volumul de 500 ml, de aceeași concentrație? Pentru ambele cazuri să se calculeze cantitatea în moli a ionilor de hidroniu.

Rezolvare:

Se calculează $[\text{H}^+]$ prin două metode: (concentrațiile sînt egale în ambele cazuri):

$$\text{Metoda I: } \text{HX} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{X}^-; K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{X}^-]}{[\text{HX}]_{\text{nedisocia}}};$$

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{C_m}; [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a \cdot C_m} = 3,77 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}.$$

Metoda a II-a: Se determină α în relația (5.6) care se introduce în relația (5.5).

$$K_a = \alpha^2 \cdot C_m; \alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C_m}} = 1,884 \cdot 10^{-3};$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = n \cdot C_m \cdot \alpha = 3,77 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}.$$

În 2 l soluție vom avea $2 \cdot 3,77 \cdot 10^{-4}$ ioni H^+ , iar în 0,5 l vom avea $0,5 \cdot 3,77 \cdot 10^{-4}$ ioni H^+ ($7,54 \cdot 10^{-4}$ și $1,885 \cdot 10^{-4}$).

5.2.11. Să se determine concentrația ionilor de hidroniu într-o soluție de concentrație 0,1 molar de NH_3 . Se cunoaște $K_{\text{NH}_3} = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

5.2.12. Determinați valoarea constantei de aciditate a fenolului cunoscând că o soluție de concentrație 0,1 molar are $\alpha = 3,16 \cdot 10^{-5}$.

5.2.13. Acidul benzoic are $K_a = 6,6 \cdot 10^{-5}$. Știind că o soluție de concentrație necunoscută are $\alpha = 2,57 \cdot 10^{-2}$, să se determine concentrația ionilor de hidroniu pentru această soluție.

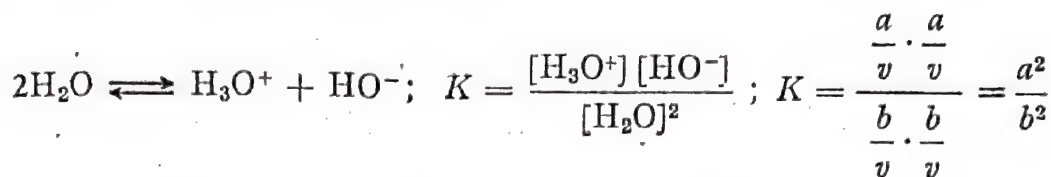
5.2.14. Într-o soluție de HCN concentrația ionilor de hidroniu este $2 \cdot 10^{-6}$. Să se determine gradul de disociere cunoscându-se $K_{\text{HCN}} = 4 \cdot 10^{-10}$.

5.2.15. Să se determine gradul de disociere al unei soluții de fenol de concentrație 10^{-3} molar cunoscând $K_{\text{fenol}} = 10^{-10}$. Care va fi concentrația ionilor de HO^- în această soluție?

5.2.16. Să se calculeze gradul de ionizare al apei la 25°C , știind că constanta de disociere a apei este $3,24 \cdot 10^{-18}$ la această temperatură.

Rezolvare:

Metoda I. 2 a: număr de moli de apă disociați, 2 b: număr de moli de apă nedisociați; v = volumul soluției;



$$a = b\sqrt{K} \quad (1), \quad \alpha = \frac{a}{a+b} \quad (2); \text{ din (1) și (2) rezultă } \alpha = \frac{b\sqrt{K}}{b\sqrt{K}+b};$$

$$K + 1 \longrightarrow 1, \text{ deci } \alpha = \sqrt{K}; \alpha = \sqrt{3,24 \cdot 10^{-18}} = 1,8 \cdot 10^{-9}.$$

Metoda a II-a: $\rho_{\text{apă}} = 1000 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$; 1000 g apă = 1000 ml (1 l).

$$[\text{H}_2\text{O}] = \frac{1000}{18} = \frac{1000}{18} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}; K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HO}^-]}{\left(\frac{1000}{18}\right)^2};$$

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HO}^-]}{\frac{1000}{18}} = 3,24 \cdot 10^{-18} \cdot \frac{10^3}{18}; \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HO}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1,8 \cdot 10^{-16}.$$

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{O}]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HO}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} \cdot \frac{1}{[\text{HO}^-]}, \text{ unde } [\text{HO}^-] = 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$(\text{vezi (5.1)}). \text{ Deci } \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 10^7 = 1,8 \cdot 10^{-9}.$$

$$\text{Variante de rezolvare: } K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HO}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{H}_2\text{O}]^2}; [\text{H}_3\text{O}^+] = n \cdot C_m \alpha = \frac{1000}{18} \alpha \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1};$$

$$3,24 \cdot 10^{-18} = \frac{\left(\frac{1000}{18} \alpha\right)^2}{\left(\frac{1000}{18}\right)^2}; \alpha = \sqrt{K} = 1,8 \cdot 10^{-9} \text{ sau,}$$



| | | | | | |
|---------|---|---|---|---|--|
| I (mol) | 1 | 1 | 0 | 0 | $K_c = \frac{\frac{x^2}{V^2}}{\frac{(1-x)^2}{V^2}}; K_c(1-x)^2 = x^2;$ |
| C (mol) | x | x | 0 | 0 | |

| | | | | | |
|---------|-----|-----|---|---|---|
| E (mol) | 1-x | 1-x | x | x | $(1-x)^2 \longrightarrow 1; K_c = x^2;$ |
|---------|-----|-----|---|---|---|

$$x = \sqrt{K_c} = 1,8 \cdot 10^{-9}, \text{ care este tocmai } \alpha.$$

5.2.17. Să se determine concentrațiile componentelor la echilibru într-o soluție de $\text{CH}_3\text{—COOH}$ de concentrație 10^{-1} molar. $K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

5.2.18. Dându-se concentrațiile componentelor la stabilirea echilibrului într-o soluție de HCN ca fiind: $[\text{CN}^-] = 2 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, $[\text{H}_3\text{O}^+] = 2 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ și $[\text{HCN}] = 9,998 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ să se determine constanta de aciditate și nr. de moli de HCN dizolvați într-un litru de soluție.

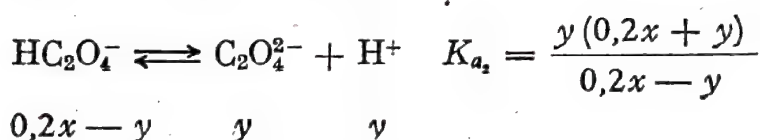
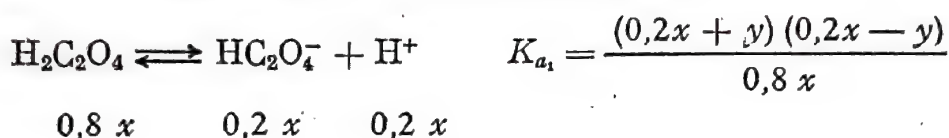
5.2.19. Să se determine concentrațiile componentelor soluției dacă la 50 cm^3 sol. HCl 10^{-1} molar se adaugă 30 cm^3 sol. 10^{-1} molar HNO_3 .

5.2.20. Cum variază concentrația ionilor de H_3O^+ , dacă o soluție 1 molar de CH_3COOH se diluează cu un volum de 4 ori mai mare de apă distilată.

5.2.21. Să se calculeze concentrația molară a unei soluții de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ știind că procentul de disociere în prima treaptă este 20 %. Se dau $K_{a_1} = 6,8 \cdot 10^{-2}$; $K_{a_2} = 5 \cdot 10^{-7}$.

Rezolvare:

x = concentrația $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$; y = concentrația $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$;



$$y = 5,08 \cdot 10^{-7}; \quad x = 2,69 \cdot 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}.$$

B. Calculul concentrației ionilor de hidrogen și pH-ul (pOH-ul) soluțiilor de acizi (baze)

Breviar:

Conform relației $K_a = \frac{[\text{H}^+]^2}{C - [\text{H}^+]}$ (5.7) pentru o precizie de 0,1% apar trei cazuri:

- 1) acizi (baze) tari: complet disociați, la care concentrația molară reprezintă tocmai concentrația ionilor de hidrogen (hidroxil);
- 2) acizi (baze) mijlocii (slabe). Se rezolvă ecuația (5.7). Se obține:

$$[\text{H}^+] = -\frac{K_a}{2} + \sqrt{\frac{K_a^2}{4} + K_a \cdot C} \quad (5.8); \text{ identic pentru } [\text{HO}^-];$$

- 3) acizi (baze) foarte slabe ($K_a \leq 10^{-5}$);

$$C - [\text{H}^+] \longrightarrow C; \quad K_a = \frac{[\text{H}^+]^2}{C} \quad (5.9)$$

În cazul amestecurilor de acizi tari (baze tari) concentrația totală a amestecului este suma concentrației ionilor pentru fiecare din soluții.

$$\text{La acizii foarte slabi } [\text{H}^+] = \sqrt{(K_{a_1} + K_{a_2})C} \quad (5.10)$$

C = concentrația celor doi acizi (concentrații egale), respectiv baze.

5.2.22. Într-un vas se află 200 ml soluție HCl 0,1 molar. Determinați pH -ul acestei soluții. Care ar fi pH -ul acestei soluții; dacă concentrația soluției ar fi 10^{-8} molar?

Rezolvare:

Volumul soluției nu influențează pH -ul. Fiind un acid tare, concentrația soluției va fi egală cu concentrația $[H^+]$; $[H^+] = C_m = 10^{-1}$; $pH = -\lg [H^+] = -\lg 10^{-1} = 1$; $pH = 1$. În cazul al doilea s-ar părea că se obține un pH care ar situa soluția în domeniul bazic.

Începînd cu concentrația de 10^{-8} trebuie să ținem seama de concentrația $[H^+]$ rezultați din disocierea apei (10^{-7}). Deci: $[H^+] = 10^{-8} + 10^{-7} = 1,1 \cdot 10^{-7}$. $pH = 6,958$ (mediu foarte slab acid).

5.2.23. a) Determinați pH -ul unei soluții obținute prin dizolvarea a 0,4 g NaOH în 500 ml apă (volumul final al soluției constant).

b) Ce volum de HCl gazos trebuie să dizolvăm în 500 ml apă pentru a obține o soluție al cărei $pH = 2$?

Rezolvare:

a) 0,4 g reprezintă 0,01 moli; $C_m = \frac{0,01 \cdot 1000}{500} = 0,02$; $[HO^-] = 0,02$

(bază tare); $pOH = 1,7$; $pH = 12,3$.

b) $[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$.

Concentrația soluției de HCl este $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$.

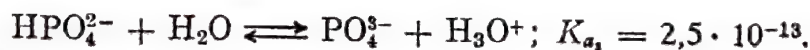
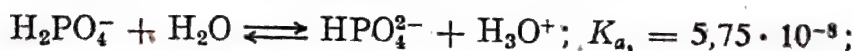
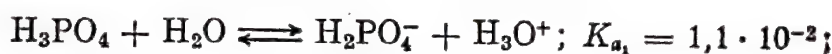
În 500 ml soluție vor fi 0,005 moli HCl, respectiv 0,112 l HCl gazos.

5.2.24. Care este pH -ul unei soluții de H_3PO_4 care conține 9,8 g H_3PO_4 într-un litru de soluție? Valorile constantelor de disociere ale celor trei trepte sînt:

$$K_1 = 1,1 \cdot 10^{-2}; K_2 = 5,75 \cdot 10^{-8}; K_3 = 2,5 \cdot 10^{-13}.$$

Rezolvare:

$$C_m = 0,1 \text{ molar}$$



Pentru prima treaptă:

$$[H^+] = -\frac{K_{a_1}}{2} + \sqrt{\frac{K_{a_1}^2}{4} + K_{a_1} \cdot C_m};$$

$$[H^+] = -\frac{1,1 \cdot 10^{-2}}{2} + \sqrt{\frac{(1,1 \cdot 10^{-2})^2}{4} + 1,1 \cdot 10^{-2} \cdot 10^{-1}} = 2,8 \cdot 10^{-2};$$

$$pH = 1,553.$$

Pentru a doua treaptă:

$$K_{a_2} = \frac{[H^+]^2}{C_m}; [H^+] = \sqrt{K_{a_2} \cdot C_m} = 7,58 \cdot 10^{-5}.$$

Concentrația totală (dată de treapta I și a II-a) a ionilor de hidrogen $[H^+]_t = 2,8 \cdot 10^{-2} + 7,58 \cdot 10^{-5} = 0,02807 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$; $pH = -\lg [H^+] = -\lg 0,02807 = 1,5516$; față de 1,553 nu prezintă o diferență considerabilă.

Pentru treapta a III-a corecția este și mai mică.

5.2.25. O soluție cu volumul de 250 ml a unui acid monobazic conține $5 \cdot 10^{-5}$ ioni de hidroniu. Să se determine:

a) pH -ul și pOH -ul soluției;

b) volumul unei soluții de NaOH de concentrație 0,1 molar, care va neutraliza soluția de mai sus, știind că acidul are $\alpha = 2,5\%$.

5.2.26. Avînd la dispoziție două soluții ale unor acizi tari prima (A) cu $pH = 2$ și a doua (B) cu $pH = 5$ să se calculeze pH -ul soluției rezultate prin amestecarea celor două soluții în raport volumetric $A : B = 2 : 1$.

5.2.27. Într-un cilindru gradat se află 400 ml soluție NaOH în care se află dizolvat 0,4 g NaOH pur. Se diluează soluția cu apă distilată pînă la volumul de 1 l. Să se determine raportul între concentrațiile ionilor de hidrogen din cele două soluții și pH -ul lor.

5.2.28. Peste 100 ml soluție HCl de concentrație 10^{-2} molar se adaugă 200 ml soluție HCl de concentrație 1 molar și apoi se completează cu apă distilată pînă la un volum de 800 ml. Determinați pH -ul soluției finale.

5.2.29. O soluție de acid azotic are $pH = 1$. Într-un pahar se află 200 ml soluție de mai sus. Se scot 50 ml soluție de acid și se înlocuiesc cu apă distilată. Să se determine pH -ul soluției după adăugarea de apă distilată.

5.2.30. Peste 100 ml soluție HCl de concentrație 10^{-1} molar se adaugă 300 ml soluție $\text{CH}_3\text{—COOH}$ de concentrație 10^{-1} molar. Să se determine pH -ul soluției după amestecare. ($K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$).

5.2.31. Din 600 ml soluție de NaOH de concentrație 10^{-2} molar se scot 100 ml soluție și se înlocuiesc cu 100 ml soluție NaOH de concentrație 10^{-1} molar. Să se determine pH -ul soluției finale.

5.2.32. Se amestecă 100 ml soluție $\text{CH}_3\text{—COOH}$ de concentrație 10^{-1} molar cu 300 ml soluție HCN de aceeași concentrație.

a) Să se determine pH -ul soluției după amestecare.

b) Dacă după amestecare se completează amestecul cu apă distilată pînă la 2 l soluție, determinați pH -ul pentru acest caz. $K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,85 \cdot 10^{-5}$, $K_{\text{HCN}} = 4 \cdot 10^{-10}$.

5.2.33. Într-un vas se află CH_3COOH de concentrație 10^{-1} molar. Un sfert din această soluție se înlocuiește cu apă distilată. Determinați gradele de disociere și pH -ul pentru fiecare dintre cele două cazuri. $K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

5.2.34. Într-un vas se dizolvă 0,4 g NaOH și 0,112 g KOH, în apă distilată, obținându-se o soluție cu volumul de 500 ml. Se adaugă 100 ml soluție de NH_3 de concentrație 10^{-1} molar. Determinați pH -ul soluției finale. $K_{\text{NH}_3} = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

5.2.35. O soluție de HF cu volumul de 500 ml și concentrația 10^{-1} molar se diluează cu apă distilată până la volumul de 800 ml. Să se determine pH -ul soluției finale. $K_{\text{HF}} = 6,9 \cdot 10^{-4}$.

5.2.36. Se amestecă volume egale de soluție de HCN de concentrație 1 molar și apă distilată. Să se determine gradul de disociere și pH -ul soluției rezultate. $K_{\text{HCN}} = 4 \cdot 10^{-10}$.

C. Procesul de neutralizare

5.2.37. Să se calculeze pH -ul unei soluții rezultate prin amestecarea de volume egale de soluție de HCl cu $\text{pH} = 1,5$ cu o soluție de NaOH cu $\text{pH} = 13$.

Rezolvare.

Se calculează $[\text{H}^+]$ și $[\text{HO}^-]$ și apoi fiind vorba de neutralizare se scad una din alta.

$$\text{pH} = 1,5; [\text{H}^+] = 10^{-1,5} = 0,0316 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$\text{pH} = 13; [\text{H}^+] = 10^{-13} \longrightarrow [\text{HO}^-] = 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$[\text{HO}^-]_{\text{final}} = \frac{10^{-1} - 3,16 \cdot 10^{-2}}{2} = 0,0342 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}, \text{pOH} = 1,46; \text{pH} = 12,54.$$

Soluția are caracter bazic.

5.2.38. Să se arate câți cm^3 soluție NaOH 0,2 molar și câți cm^3 soluție HCl 0,05 molar sînt necesari a fi amestecați pentru a obține 200 ml soluție cu $\text{pH} = 7$.

Obs. Se va rezolva problema prin mai multe metode, dar în mod obligatoriu se va lucra în una din ele cu valorile concentrațiilor ionilor de H^+ și HO^- . Generalizare.

Rezolvare.

a) Se rezolvă problema volumetric.

$$n_1 V_1 = n_2 V_2; \quad \frac{n_1}{n_2} = \frac{V_2}{V_1}; \quad \frac{V_2}{V_1} = 4; \quad \frac{V_1 + V_2}{V_1} = \frac{4 + 1}{1}$$

$$\frac{200}{V_1} = \frac{5}{1}; \quad V_1 = 40 \text{ ml soluție NaOH, respectiv } 160 \text{ ml soluție HCl.}$$

Verificare: în 40 ml soluție NaOH se vor găsi $8 \cdot 10^{-3}$ moli NaOH, iar în 160 ml soluție HCl se vor găsi de asemenea $8 \cdot 10^{-3}$ moli de HCl. Se va obține o soluție neutră.

b) Rezolvare cu valorile concentrațiilor H^+ și HO^- .
 $pH = 7$, $[H^+] = 10^{-7} \text{ mol} \cdot l^{-1}$; în 200 ml vom avea $2 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot l^{-1} H^+$ respectiv $2 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot l^{-1} HO^-$, care vor proveni din $4 \cdot 10^{-4} \text{ ml}$ soluție HCl, respectiv $1 \cdot 10^{-4} \text{ ml}$ soluție NaOH sau *multipli ai acestora*.

$$\text{Generalizare: } \frac{\text{vol. sol. NaOH}}{\text{vol. sol. HCl}} = \frac{4 \cdot 10^{-4}}{1 \cdot 10^{-4}} = \frac{4}{1}$$

5.2.39. Să se calculeze pH-ul unei soluții rezultate la neutralizarea unei soluții 0,01 n NaOH cu HCl de concentrație 0,01 n, considerînd că:

- a) s-a neutralizat 99,9% din cantitatea inițială de bază;
 b) avem un exces în volum de 10% acid din volumul inițial.

Rezolvare.

a) 1 l sol. NaOH 0,01 normal se neutralizează cu 0,999 l soluție HCl 0,01 normal. Exces NaOH = 10^{-5} moli.

$$C_m = \frac{10^{-5}}{1,999} = 5 \cdot 10^{-6}; \quad pOH = 5,3; \quad pH = 8,7.$$

b) 1,1 l sol HCl 0,1 n și 1 l sol. NaOH 10^{-1} n.

Exces acid: $11 \cdot 10^{-3} - 10^{-2} = 10^{-3}$ moli HCl

$$C_m = \frac{10^{-3}}{2,1} = 4,76 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot l^{-1}; \quad pH = 3,3.$$

5.2.40. Se amestecă 200 ml soluție NaOH de concentrație 0,1 molar cu 400 ml soluție HCl de concentrație 0,01 molar. Determinați concentrația $[H_3O^+]$ și pH-ul soluției rezultate.

5.2.41. Peste 100 ml soluție HCl de concentrație 10^{-2} molar se adaugă 50 ml soluție de NaOH de concentrație necunoscută, pînă cînd se obține o soluție neutră. Determinați concentrația soluției de NaOH.

5.2.42. 400 ml soluție HCl de concentrație 10^{-2} molar se neutralizează cu o soluție de KOH de concentrație 10^{-1} molar pînă cînd pH-ul soluției rezultate devine 7. Să se determine volumul soluției de bază introdus.

5.2.43. La 200 ml soluție HCl 10^{-1} molar se adaugă o soluție de NaOH cu concentrația 10^{-2} molar pînă cînd amestecul rezultat are pH-ul = 6. Să se determine volumul de soluție NaOH introdus.

5.2.44. Prin amestecarea a 200 ml sol. H_2SO_4 de concentrație 10^{-1} molar cu 50 ml sol. NaOH de concentrație necunoscută se obține un amestec în care $pH = 7$. Determinați concentrația soluției de bază.

5.2.45. Se obține o soluție de HCl cu $pH = 2$.

a) Să se calculeze cîți cm^3 soluție de HCl 20% cu $\rho = 1,1 \text{ g} \cdot cm^{-3}$ sînt necesari pentru a prepara 500 cm^3 soluție de mai sus.

b) Cîți cm^3 soluție de NaOH de concentrație 0,5 molar sînt necesari pentru a neutraliza soluția de acid de mai sus.

*5.2.46. Să se calculeze câți cm^3 de soluție de HCl de concentrație 20 % cu $\rho = 1,1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ și câți cm^3 de sol. de NaOH de concentrație 0,5 molar trebuie amestecați pentru a obține 400 cm^3 soluție cu $\text{pH} = 2$.

5.2.47. 10 cm^3 soluție de HCl cu concentrația 0,365 % ($\rho = 1,8 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) se diluează până la 100 cm^3 cu apă distilată. Se cere:

a) care va fi pH -ul acestei soluții?

b) ce volum de soluție de KOH 0,2 normal este necesară pentru a corecta pH -ul soluției la valoarea de $\text{pH} = 5$.

*5.2.48. Câți cm^3 soluție de KOH de concentrație 0,1 molar sînt necesari pentru a prepara o soluție de KOH cu $\text{pH} = 12$?

Prezentați modul de lucru în laborator.

D. Hidroliza sărurilor, soluții tampon

Breviar

$$K_h = \frac{h^2 \cdot C_m}{1 - h} \quad (5.11)$$

sau $K_h = \frac{\alpha^2 \cdot C_m}{1 - \alpha}$, unde α (h) reprezintă gradul de hidroliză.

1). Pentru hidroliza sărurilor provenite de la acizi slabi și baze tari: $K_h = \frac{K_{H_2O}}{K_a} \quad (5.12)$;

$$K_h = \frac{[\text{HO}^-]^2}{C_m} \quad (5.13)$$

$$\frac{K_{H_2O}}{K_a} = \frac{[\text{HO}^-]^2}{C_m} \quad (5.14)$$

2). Pentru hidroliza sărurilor provenite de la acizi tari și baze slabe:

$$K_h = \frac{K_{H_2O}}{K_b} \quad (5.15);$$

$$K_h = \frac{[\text{H}^+]^2}{C_m} \quad (5.16)$$

3). Pentru hidroliza sărurilor provenite de la acizii slabi și bazele slabe:

$$K_h = \frac{K_{H_2O}}{K_a \cdot K_b} \quad (5.17)$$

$$K_a \cdot K_b = K_{H_2O} \quad (5.18).$$

Pentru acizii și bazele conjugate.

Soluții tampon:

1) Un acid slab și sarea unui acid slab cu o bază tare:

$$[\text{H}^+] = K_a \cdot \frac{[\text{HA}]}{C_{\text{sare}}} \quad (5.19);$$

$$[\text{HO}^-] = K_b \cdot \frac{C_{\text{sare}}}{[\text{HA}]} \quad (5.20)$$

2) O bază slabă și sarea unei baze slabe cu un acid tare:

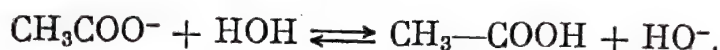
$$[\text{HO}^-] = K_b \cdot \frac{[\text{BOH}]}{C_{\text{sare}}} \quad (5.21);$$

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{C_{\text{sare}}}{\text{BOH}} \quad (5.22)$$

5.2.49. Determinați pH -ul și gradul de hidroliză al unei soluții cu volumul de 250 ml, obținută prin dizolvarea în apă a 2,05 g $\text{CH}_3\text{—COONa}$, dacă $K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

Rezolvare:

Se folosește relația (5.13), dar nu se cunoaște valoarea constantei K_h . Cunoscând K_a se determină K_h (5.12):



$$\text{deci } K_h = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{CH}_3\text{COOH}}} = \frac{[\text{HO}^-]^2}{[\text{CH}_3\text{—COO}^-]} \quad (5.14)$$

$[\text{CH}_3\text{—COO}^-]$ este tocmai concentrația molară a soluției.

$$\text{Cunoscând } K_h, \text{ determinăm } \alpha = \sqrt{\frac{K_h}{C_m}}.$$

$$C_m = \frac{2,05 \cdot 1000}{82 \cdot 250} = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1};$$

$$[\text{HO}^-] = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot [\text{CH}_3\text{—COONa}]}{K_{\text{CH}_3\text{COOH}}}} = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 0,1}{1,8 \cdot 10^{-5}}} = 7,45 \cdot 10^{-6};$$

$$[\text{H}^+] = 1,34 \cdot 10^{-9}$$

$$\text{pH} = 8,87; K_h = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_a} = \frac{10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}}; K_h = \alpha^2 \cdot C;$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_h}{C}} = \sqrt{\frac{5,55 \cdot 10^{-10}}{10^{-1}}} = 7,45 \cdot 10^{-5}.$$

5.2.50. Să se calculeze procentul de ionizare al $\text{CH}_3\text{—COOH}$ într-o soluție 10^{-1} molară, dacă pH -ul soluției sării sale de sodiu ($\text{CH}_3\text{—COONa}$) de aceeași concentrație molară este 8,87.

Rezolvare:

Se lucrează cu relația (5.14). Se determină K_a . Se înlocuiește valoarea găsită în relația (5.6); se determină α .

$$[\text{H}^+] = 1,34 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ (vezi problema 5.2.49).}$$

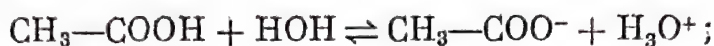
$$[\text{HO}^-] = 7,45 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}.$$

$$\text{Din (5.14): } K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}[\text{CH}_3\text{—COO}^-]}{[\text{HO}^-]^2} = 1,8 \cdot 10^{-5}.$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C}} = 1,34 \cdot 10^{-2}.$$

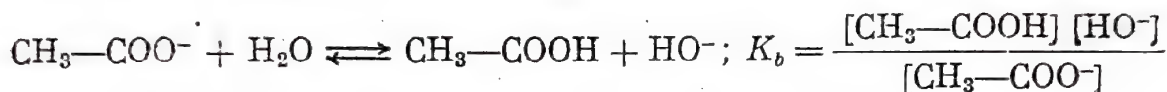
5.2.51. Cunoscînd valoarea constantei de aciditate a acidului acetic $K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$ să se determine valoarea constantei de bazicitate pentru baza sa conjugată. Prezentați deducerea relației de calcul (5.18).

Rezolvare:



$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{—COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{—COOH}]}.$$

Pentru baza conjugată:



$$K_a \cdot K_b = \frac{[\text{CH}_3\text{—COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{—COOH}]} \cdot \frac{[\text{CH}_3\text{—COOH}][\text{HO}^-]}{[\text{CH}_3\text{—COO}^-]} = K_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$K_b = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_a}; \quad K_b = \frac{10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = 5,5 \cdot 10^{-10}.$$

5.2.52. Să se determine pH-ul unei soluții de clorură de amoniu de concentrație 1 molar știind valoarea constantei $K_{\text{NH}_4^+} = 5,55 \cdot 10^{-10}$.

5.2.53. În 100 ml apă se dizolvă 0,49 g NaCN (volumul soluției finale același). Să se determine pH-ul acestei soluții și gradul de hidroliză. $K_{\text{HCN}} = 4 \cdot 10^{-10}$.

5.2.54. O soluție cu volumul de 200 ml benzoat de sodiu conține 0,1 mol sare. Să se determine pH-ul acestei soluții cunoscînd $K_{\text{C}_6\text{H}_5\text{—COO}^-} = 1,5 \cdot 10^{-10}$.

5.2.55. 50 ml soluție $\text{CH}_3\text{—COONa}$ care conțin 0,1 mol sare se introduc într-un pahar Berzelius și se diluează cu apă distilată pînă la un volum de 500 ml. Să se arate de cîte ori crește gradul de hidroliză și să se calculeze pH-ul soluției diluate. $K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

5.2.56. Știind că gradul de hidroliză al NaCN pentru o soluție de concentrație 0,1 molar este $1,58 \cdot 10^{-2}$, să se determine pH-ul acestei soluții. $K_{\text{HCN}} = 4 \cdot 10^{-10}$.

5.2.57. Să se calculeze concentrația ionilor acetat într-o soluție 10^{-2} molar de acetat de sodiu, dacă $K_{\text{CH}_3\text{COOH}}$ este $1,8 \cdot 10^{-5}$.

5.2.58. Într-o soluție de CH_3COONa cu volumul de 500 ml se introduc 0,05 mol CH_3COONa . Se obține o soluție cu pH = 9. Să se calculeze numărul de moli de sare în soluție inițială. $K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

5.2.59. Dintr-o soluție de concentrație 10^{-1} molar de NH_4Cl se scoate $1/4$ din volumul ei și se înlocuiește cu apă distilată. Să se calculeze $p\text{H}$ -ul soluției rezultate. $K_{\text{NH}_4^+} = 5,55 \cdot 10^{-10}$.

5.2.60. Într-o soluție cu volumul de 200 ml de CH_3COONa 0,5 molar se adaugă 0,02 moli CH_3COONa . Să se calculeze gradul de hidroliză și $p\text{H}$ -ul soluției finale. $K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

5.2.61. Se amestecă 200 ml soluție HCN de concentrație 0,1 molar cu 200 ml soluție NaOH 0,1 molar. Să se determine $p\text{H}$ -ul soluției după amestecare. $K_{\text{HCN}} = 4 \cdot 10^{-10}$.

Rezolvare: 0,02 moli HCN ; 0,02 moli NaOH , rezultă 0,02 moli NaCN .
 $\text{CN}^- + \text{HOH} \rightleftharpoons \text{HCN} + \text{HO}^-$; din (5.12) și (5.13) rezultă

$$[\text{HO}^-] = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}} C_m}{K_{\text{HCN}}}} = 1,118 \cdot 10^{-3}, \text{ (unde } C_m = 0,05); p\text{H} = 11,05.$$

5.2.62. Să se determine $p\text{H}$ -ul unei soluții rezultate prin amestecarea a 100 ml soluție HCl 0,01 molar cu 100 ml soluție NH_4OH 0,01 molar ($K_{\text{NH}_4^+} = 5,55 \cdot 10^{-10}$).

5.2.63. 10 ml soluție acid benzoic de concentrație 0,1 molar se diluează cu apă distilată pînă la 100 ml și apoi se amestecă cu 50 ml soluție NaOH 0,02 molar. Să se calculeze $p\text{H}$ -ul soluției rezultate. $K_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}} = 6,6 \cdot 10^{-5}$.

5.2.64. 50 ml soluție NaOH de conc. 0,1 molar se amestecă cu 100 ml soluție CH_3COOH de concentrație 0,05 molar. Se diluează cu apă distilată amestecul rezultat pînă la volumul de 300 ml. Determinați $p\text{H}$ -ul soluției rezultate și gradul ei de hidroliză. $K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

5.2.65. 150 ml sol. NaOH 0,1 n se amestecă cu 150 ml sol HCN 0,05 molar. Să se determine $p\text{H}$ -ul soluției rezultate. $K_{\text{HCN}} = 4 \cdot 10^{-10}$.

Indicație. Se observă că NaOH este în exces. Se calculează $p\text{H}$ -ul datorat bazei și apoi $p\text{H}$ -ul cumulat, dat de bază și hidroliza sării rezultate. Se observă că nu este o diferență notabilă.

5.2.66. Volume egale de soluții de NaOH și CH_3COOH de aceeași concentrație se amestecă obținîndu-se 400 ml soluție cu $p\text{H} = 9$. Să se determine concentrațiile celor două soluții. $K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

5.2.67. Știind că $p\text{H}$ -ul soluției unei sări de forma NaA de concentrație 10^{-1} molar este 8, să se calculeze constanta de aciditate și gradul de disociere a acidului slab HA de aceeași concentrație.

5.2.68. Se amestecă o soluție de NaOH cu o soluție de fenol, concentrațiile celor două soluții fiind în raportul $[\text{NaOH}] : [\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}] = 1 : 4$, volumul final al amestecului fiind 500 ml și $p\text{OH} = 3$. Să se calculeze concentrațiile celor două soluții și gradul de disociere al sării rezultate. $K_{\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}} = 10^{-10}$.

Indicație: nu există substanțe în exces.

Rezolvare

$$n_1 v_1 = n_2 v_2; \quad \frac{n_1}{n_2} = \frac{v_2}{v_1}; \quad \frac{1}{4} = \frac{v_2}{v_1}; \quad \frac{1+4}{1} = \frac{v_2+v_1}{v_2}; \quad 100 \text{ ml sol } \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$$

și 400 ml sol NaOH ,

$$C_{sare} = \frac{[HO^-]^2 \cdot K_a}{K_{H_2O}}; C_{sare} = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}; C_{C_2H_5-OH} = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1};$$

$$C_{NaOH} = 1,25 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}; \alpha = \sqrt{\frac{K_h}{C}} = 10^{-3}.$$

5.2.69. Se dizolvă în apă 4 g NaOH formîndu-se o soluție cu volumul de 2 l. În această soluție se introduc 100 ml soluție CH_3COOH de concentrație 1 molar. Să se determine pH -ul acestei soluții rezultată după amestecare. $K_{CH_3COOH} = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

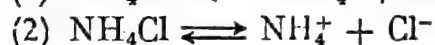
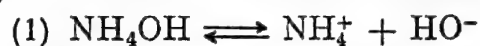
5.2.70. Se consideră o soluție de NH_3 de concentrație 5 molar. Considerînd că constanta de bazicitate $K_{NH_3} = 2 \cdot 10^{-5}$ se cere:

- a) — determinați pH -ul acestei soluții;
b) — determinați pH -ul unui amestec format dintr-un litru soluție NH_3 5 molar și 1 litru soluție NH_4Cl 2 molar.

Rezolvare:

a) $NH_4OH \rightleftharpoons NH_4^+ + HO^-$; $K_b = \frac{[HO^-]^2}{C}$; $[HO^-] = 10^{-2}$ $pOH = 2$;
 $pH = 12$.

b) În amestec întîlnim echilibrele:



Prezența sării va face ca numărul ionilor NH_4^+ să crească, deci echilibrul (1) conform principiului lui Le Chatelier se va deplasa spre stînga; caracterul bazic al soluției se va micșora. Se va opera constanta de echilibru pentru (1), ținînd seama de valoarea concentrațiilor participanților după amestecare:

$$K_{NH_3} = \frac{[NH_4^+][HO^-]}{[NH_4OH]}$$

Metoda I. $[NH_4^+] = \frac{\text{moli sare} + \text{moli } NH_4^+ \text{ din (1)}}{\text{volumul soluției}} = \frac{2 + x}{2}$

unde ($x = \text{moli } NH_4OH \text{ disociați în (1)}$). $x \ll 2$, deci $[NH_4^+] = 1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. $[HO^-]$ trebuie determinată.

$$[NH_4OH] = \frac{\text{moli inițiali } NH_4OH - \text{moli disociați (1)}}{\text{volumul soluției}} = \frac{5 - x}{2}.$$

Dar $x \ll$, deci $[NH_4OH] = \frac{5}{2} = 2,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$

Deci, după aproximațiile de mai sus: $K_{NH_3} = \frac{1 \cdot [HO^-]}{2,5}$; $[HO^-] = 5 \cdot 10^{-5}$

$\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$; $[H^+] = 2 \cdot 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$; $pH = 9,7$.

Sintetizând și făcând câteva notații convenționale:

$\text{NH}_4\text{Cl} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{Cl}^-$; C_s = concentrația sării;

$\text{NH}_4\text{OH} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{HO}^-$; C_B = concentrația bazei (NH_4OH), $K_b = \frac{(C_s + C_{\text{HO}^-}) C_{\text{NO}^-}}{C_B - C_{\text{HO}^-}}$, dar $C_s + C_{\text{HO}^-} \approx C_s$ (concentrația inițială a sării, și $C_B -$

$- C_{\text{HO}^-} \approx C_B$ (concentrația NH_4OH înainte de disociere). $K_b = \frac{C_s \cdot C_{\text{HO}^-}}{C_B}$;

$[\text{HO}^-] = K_b \cdot \frac{C_B}{C_s}$ (vezi 5.21).

Indicație: C_s , C_B sînt concentrațiile după amestecare.

Metoda a II-a. Folosim relațiile (5.18) și (5.1)

$K_a \cdot K_b = K_{\text{H}_2\text{O}}$ (5.18) și $[\text{H}^+][\text{HO}^-] = K_{\text{H}_2\text{O}}$ și calculăm K_b și respectiv $[\text{HO}^-]$ pe care le înlocuim în (5.21).

$$[\text{HO}^-] = K_b \frac{[\text{BOH}]}{C_{\text{sare}}}; \quad K_b = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_a}; \quad [\text{HO}^-] = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{H}^+]}$$

$$\frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{H}^+]} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_a} \cdot \frac{[\text{BOH}]}{C_{\text{sare}}}; \quad [\text{H}^+] = K_a \cdot \frac{C_{\text{sare}}}{[\text{BOH}]} \quad (5.22)$$

$$K_a = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_b} = \frac{10^{-14}}{2 \cdot 10^{-5}} = 5 \cdot 10^{-10}; \quad [\text{H}^+] = 5 \cdot 10^{-10} \cdot \frac{1}{2,5} = 2 \cdot 10^{-10} \text{ (aceeași valoare)}$$

5.2.71. Cunoscînd că constanta de aciditate a NH_4^+ este $5 \cdot 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, să se determine pH-ul unei soluții 0,1 normal de NH_3 . La 1 litru din soluția precedentă se adaugă 10,7 g NH_4Cl , sare care determină retrogradarea ionizării amoniacului (volumul soluției constant). Să se determine:

- valoarea pH-ului soluției obținute prin amestecare;
- pH-ul soluției obținute prin diluarea soluției de n ori. Ce concluzie puteți trage?

Rezolvare:

$$a) K_b = K_{\text{NH}_3} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ din (5.18). Folosim relația (5.9) } K_b = \frac{[\text{HO}^-]^2}{C};$$

$$[\text{HO}^-] = \sqrt{K_b C} = 1,41 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}; \quad [\text{H}^+] = 7,09 \cdot 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}; \quad \text{pH} = 11,15;$$

$$[\text{HO}^-] = K_b \frac{[\text{BOH}]}{C_{\text{sare}}} \quad (5.21), \text{ unde } K_b = 2 \cdot 10^{-5}.$$

$$[\text{BOH}] \text{ este } 0,1, \text{ iar } C_{\text{sare}} \text{ este } 0,2; \quad [\text{OH}^-] = 2 \cdot 10^{-5} \frac{0,1}{0,2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}, \text{ sau mai}$$

$$\text{direct după } [\text{H}^+] = K_a \cdot \frac{C_{\text{sare}}}{[\text{BOH}]} \quad (5.22); \quad [\text{H}^+] = 5 \cdot 10^{-10} \cdot \frac{0,2}{0,1} = 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}; \quad \text{pH} = 9 \text{ (scade caracterul bazic).}$$

b) În relația (5.21) se observă că prin diluare de n ori, raportul $\frac{[\text{BOH}]}{C_{\text{sare}}}$ rămâne constant, deci pH -ul soluțiilor tampon va rămâne constant prin diluare.

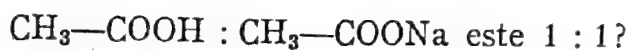
5.2.72. O soluție de $\text{CH}_3\text{—COOH}$ cu volumul de 500 ml are concentrația 0,05 molar. Se cere:

a) determinați pH -ul acestei soluții;

b) ce cantitate de acetat de sodiu ($\text{CH}_3\text{—COONa}$) va trebui adăugată la această soluție pentru a obține o soluție cu $pH = 4$?

Obs.: volumul soluției nu se schimbă prin adăugare de sare;
 $K_{\text{CH}_3\text{—COO}} = 5,55 \cdot 10^{-10}$.

c) ce valoare va avea pH -ul soluției, dacă raportul molar



Rezolvare:

a) Din (5.18) se determină K_a ; se înlocuiește această valoare în (5.19)

$$K_a = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_b} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

$$K_a = \frac{[\text{H}^+]^2}{C} = 9,48 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}; \quad pH = 3,02.$$

b) În (5.19) trebuia ca $[\text{H}^+] = 10^{-4}$; $[\text{H}^+] = K_a \cdot \frac{[\text{HA}]}{C_{\text{sare}}}$;

$$C_{\text{sare}} = \frac{K_a[\text{HA}]}{[\text{H}^+]}; \quad C_{\text{sare}} = \frac{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 0,05}{10^{-4}} = 0,009 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}.$$

Pentru cei 500 ml soluție: $\frac{0,009}{2} \cdot 82 = 0,369 \text{ g}$ sare, unde 82 este masa acetatului de sodiu.

c) Dacă raportul molar $\text{CH}_3\text{—COOH} : \text{CH}_3\text{—COONa} = 1 : 1$, în relația (5.19)

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{[\text{HA}]}{C_{\text{sare}}}; \quad [\text{HA}] = C_{\text{sare}}, \text{ deci } [\text{H}^+] = K_a; \quad [\text{H}^+] = 1,8 \cdot 10^{-5}; \quad pH = 4,74.$$

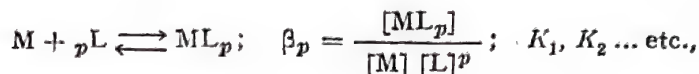
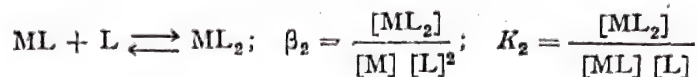
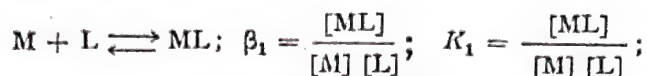
5.2.73. La 200 ml soluție de H—COOH ce conține $5 \cdot 10^{-3}$ moli se adaugă 800 ml soluție H—COONa 10^{-2} molar. Se cere pH -ul soluției rezultate.

$$K_{\text{HCOOH}} = 2,1 \cdot 10^{-4}.$$

5.3. ECHILIBRE CU FORMARE DE COMPLECȘI

Breviar

Considerăm o sare $M_mA_n \rightleftharpoons m M + n A$. În prezența ligandului L , se formează combinații complexe de forma $ML, ML_2 \dots ML_p$.



sînt constantele de stabilitate; $\frac{1}{K_1}, \frac{1}{K_2} \dots \text{etc.}$ sînt constantele de instabilitate (pentru reacția $ML \rightleftharpoons M + L \text{ etc.}$).

5.3.1. Să se denumească și să se stabilească numerele de oxidare ale ionilor și grupărilor din următoarele combinații complexe: $K_2 [Zn (CN)_4]$, $Na_4 [Fe (CN)_6]$, $Na_3 [Fe (CN)_6]$, $Na [Cd (CN)_4]$, $(NH_4)_2 [Hg (SCN)_4]$, $[Fe(H_2O)_6] Cl_3$.

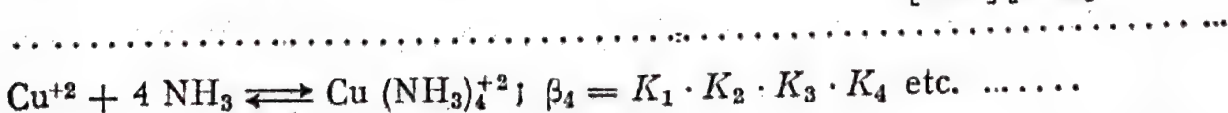
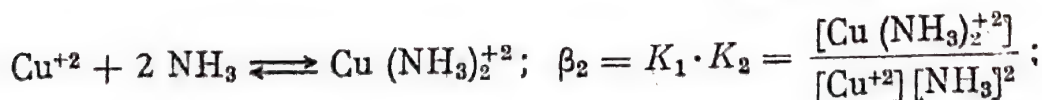
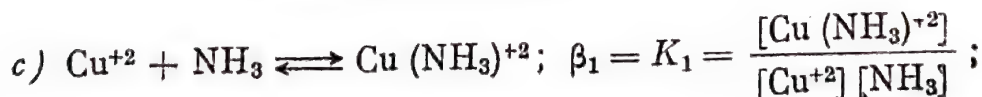
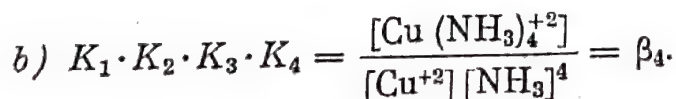
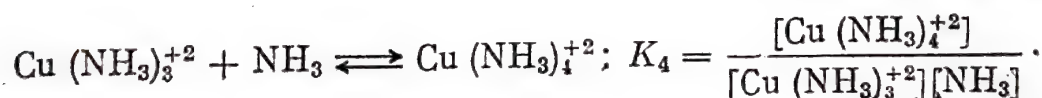
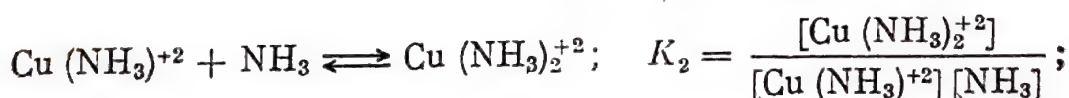
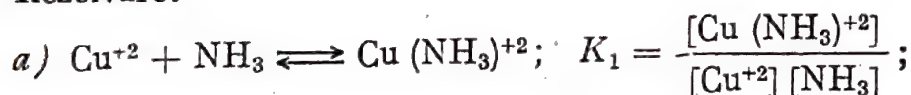
5.3.2. Într-o soluție în care se află ioni de Cu^{+2} se adaugă NH_3 . Pe lângă formarea ionului complex $[Cu (NH_3)_4]^{+2}$ se mai formează și toate etapele lui intermediare caracterizate prin constantele de stabilitate K_1, K_2, K_3, K_4 .

a) Scrieți ecuațiile de formare în trepte a complecșilor, precum și expresiile constantelor de stabilitate.

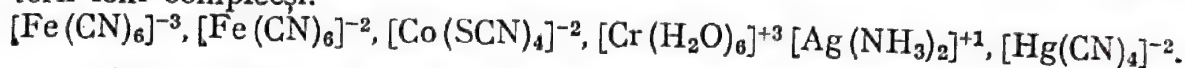
b) Demonstrați că produsul $K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4 = \beta_4$.

c) Scrieți ecuațiile echilibrelor totale de formare în trepte a aminelor complexe caracterizate prin constantele de formare $\beta_1, \beta_2, \beta_3, \beta_4$.

Rezolvare:



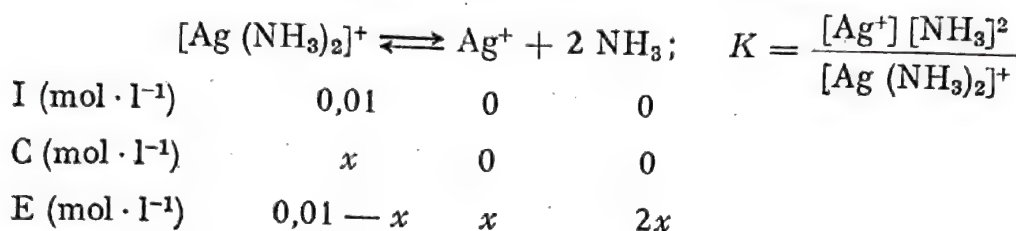
5.3.3. Scrieți expresiile constantelor totale de instabilitate pentru următorii ioni complecși.



5.3.4. Valoarea constantei de instabilitate a ionului complex $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ este $6,8 \cdot 10^{-8}$. Să se calculeze concentrația ionilor de Ag^+ și NH_3 într-o soluție de concentrație 10^{-2} molar de $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2] \text{Cl}$.

Rezolvare:

Se calculează numărul de ioni de Ag^+ , respectiv NH_3 , din constanta de instabilitate, ca la o problemă obișnuită de echilibru.



$$K = \frac{x \cdot (2x)^2}{0,01 - x} = 6,8 \cdot 10^{-8}; \quad x \ll 0,01; \quad 0,01 - x \rightarrow 0,01$$

$$4x^3 = 6,8 \cdot 10^{-8} \cdot 10^{-2}; \quad x = 5,54 \cdot 10^{-4}.$$

$$[\text{Ag}^+] = 5,54 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}; \quad [\text{NH}_3] = 11,08 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}.$$

5.3.5. Cunoscându-se valoarea constantei de instabilitate pentru complexul $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{+2} \rightleftharpoons \text{Zn}^{+2} + 4 \text{NH}_3$; $K = 4 \cdot 10^{-10}$ ioni g · l⁻¹, să se determine valoarea concentrației ionului de Zn^{+2} la echilibru dacă în 200 cm³ soluție complex s-au format 10^{-1} mol de $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$.

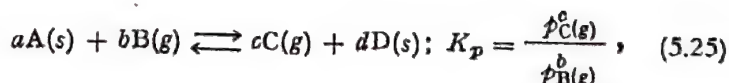
5.3.6. Determinați raportul molar $[\text{Ag}^+] : [\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ la echilibru, dacă valoarea constantei de stabilitate pentru reacția $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{CN}^-$ este $K = 10^{21}$ și se descompun 10^{-2} mol · l⁻¹ complex.

5.3.7. Într-o soluție cu volumul de 1 l în care se găsește $K [\text{Ag}(\text{CN})_2]$ de concentrație 0,1 molar se introduc 0,2 moli NaCN. Cunoscându-se valoarea constantei de instabilitate pentru complexul de mai sus ca avînd valoarea $K_{\text{inst}} = 1 \cdot 10^{-21}$, să se determine concentrațiile la echilibru ale ionilor existenți.

5.4. ECHILIBRE ÎN SISTEME ETEROGENE

Breviar.

Intr-o reacție de tipul:



Pentru un precipitat de forma $\text{B}_m^{+n} \text{A}_n^{-m}$, solubilitatea se calculează după formula:

$$S = \sqrt[m \cdot n]{P_s} \quad (5.26)$$

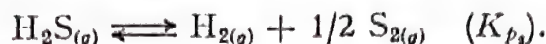
unde P_s reprezintă produsul de solubilitate. $P_s = [\text{B}^{+n}]^m \cdot [\text{A}^{-m}]^n$. (5.27)

Pentru ca un precipitat să se formeze, produsul de mai sus trebuie să fie mai mare decît P_s .

A. Echilibre solid-gaz

5.4.1. Într-un recipient închis se trece un curent de hidrogen peste ZnS la temperatură ridicată.

Au loc următoarele reacții de echilibru:



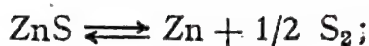
Calculați presiunea sulfurii în amestec la echilibru în funcție de K_{p_1} și K_{p_2} .

Rezolvare:

Constanta totală de reacție se obține din produsul celor două constante.

$$K_{p_1} = \frac{P_{\text{H}_2\text{S}}}{P_{\text{H}_2}}; \quad K_{p_2} = \frac{P_{\text{H}_2} \sqrt{P_{\text{S}_2}}}{P_{\text{H}_2\text{S}}}; \quad K_{p_1} \cdot K_{p_2} = \sqrt{P_{\text{S}_2}},$$

sau însumînd cele două reacții



$$K_p = \sqrt{P_{\text{S}_2}} = K_{p_1} \cdot K_{p_2}.$$

5.4.2. La reducerea CO_2 cu C și obținerea de CO la temperatura de 800°C , constanta de echilibru K_p are valoarea 10 atm pentru reacția: $\text{CO}_2 + \text{C} \rightleftharpoons 2\text{CO}$.

Să se calculeze densitatea amestecului rezultat la echilibru în raport cu componentul cel mai greu. (Indicație: se lucrează la presiunea de 1 atm.)

Rezolvare: $\text{CO}_2 + \text{C} \rightleftharpoons 2\text{CO}$ Total

I (mol) 1 0

C (mol) α 0

E (mol) $1 - \alpha$ 2α $1 + \alpha$

$$K_p = \frac{(P_{\text{CO}})^2}{P_{\text{CO}_2}} = \frac{\left(\frac{2\alpha}{1+\alpha} p\right)^2}{\frac{1-\alpha}{1+\alpha} p}; \quad p = 1 \text{ atm}; \quad K_p = 10 \text{ atm}; \quad \alpha = 0,84.$$

$$x_{\text{CO}} = \frac{2\alpha}{1+\alpha} = \frac{1,68}{1,84} = 0,9; \quad x_{\text{CO}_2} = 0,1; \text{ se calculează masa moleculară medie:}$$

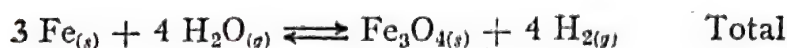
$$\bar{M} = 0,9 \cdot 28 + 0,1 \cdot 44 = 29,6$$

$$d_{\text{CO}_2} = \frac{29,6}{44} = 0,67.$$

5.4.3. La trecerea vaporilor de apă peste fierul înroșit la temperatura de 1000°C , presiunea totală în sistem este $4000 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$, din care presiunea apei (vapori) este $1790 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$. Să se determine concentrația hidrogenului în amestecul gazos la temperatura de 1000°C și presiunea atmosferică.

Rezolvare:

Se calculează valoarea constantei K_p .



$$\text{I (mol)} \quad \quad \quad 1 \quad \quad \quad 0$$

$$\text{C (mol)} \quad \quad \quad \alpha \quad \quad \quad 0$$

$$\text{E (mol)} \quad \quad \quad 1 - \alpha \quad \quad \quad \alpha \quad \quad \quad 1$$

$$K_p = \left(\frac{p_{\text{H}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}} \right)^4 = \left(\frac{p_{\text{total}} - p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2\text{O}}} \right)^4 = \left(\frac{4000 - 1790}{1790} \right)^4 = 2,323.$$

$K_p = \left(\frac{\alpha}{1 - \alpha} \right)^4$; $\alpha = 0,55$. Amestecul gazos conține la temperatura de 1000°C maximum 55 % H_2 în momentul stabilirii echilibrului.

5.4.4. Pentru reacția $\text{Fe}_3\text{O}_{4(s)} + \text{CO}_{(g)} \rightleftharpoons 3 \text{FeO}_{(s)} + \text{CO}_{2(g)}$ la temperatura de 900 K , la presiunea de 4 atm în momentul echilibrului s-a calculat $K_p = 1,5$.

Să se calculeze procentul de CO reacționat dacă inițial amestecul conținea $1,5$ moli Fe_3O_4 și 2 moli CO . Care va fi densitatea amestecului gazos în momentul echilibrului, în condiții normale.

5.4.5. Știind că la presiunea totală de 1 atm și 1000 K în momentul echilibrului, pentru reacția:

$\text{C}_{(s)} + \text{CO}_{2(g)} \rightleftharpoons 2 \text{CO}_{(g)}$, $K_c = 6,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, să se determine compoziția în procente de volum și de masă a amestecului gazos rezultat.

5.4.6. La temperatura de 800 K pentru reacția $2 \text{CO}_{(g)} \rightleftharpoons \text{CO}_{2(g)} + \text{C}_{(s)}$, amestecul de echilibru conține $0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ CO}_2$. Să se determine valoarea constantei K_p pentru aceste condiții, cunoscând $\alpha = 0,857$.

5.4.7. Pentru reacția $\text{NaNO}_{3(l)} \rightleftharpoons \text{NaNO}_{2(s)} + 1/2 \text{O}_{2(g)}$, $K_p = 2 \text{ atm}^{1/2}$, la temperatura de 750 K .

a) Să se calculeze valoarea constantei K_c la această temperatură.

5.4.8. La temperatura de 600°C poate avea loc reacția $\text{C}_{(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)} \rightleftharpoons \text{CO}_{(g)} + \text{H}_{2(g)}$. Știind că valoarea constantei de echilibru $K_p = 4 \cdot 10^{-2} \text{ atm}$, iar presiunea la echilibru 2 atm , să se calculeze densitatea amestecului gazos la echilibru în condițiile problemei.

5.4.9. În reacția $\text{A}_{(g)} + \text{B}_{(g)} \rightleftharpoons \text{C}_{(s)} + 2 \text{D}_{(g)}$, amestecul inițial aflat la presiunea de 2 atm conține $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ A}$ și $1,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ B}$, temperatura de lucru este 200 K , iar în amestecul final se găsesc $1,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ D}$, să se determine K_p și procentul de substanță B reacționat.

B. Echilibre solid-lichid

5.4.10. Se amestecă 10 ml soluție AgNO_3 10^{-2} molar cu 40 ml soluție NaCl $2 \cdot 10^{-2}$ molar. Să se arate dacă va avea loc formarea unui precipitat. $P_{\text{AgCl}} = 1,0 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2 \cdot \text{l}^{-2}$.

Rezolvare:

$P_s = [Ag^+][Cl^-]$. Deci va trebui să calculăm concentrațiile ionilor de Ag^+ și Cl^- după amestecare și să comparăm valoarea obținută prin efectuarea produsului, cu valoarea produsului de solubilitate P_s .

$$[Ag^+] = \frac{10 \cdot 10^{-2}}{50} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot l^{-1} \text{ (ion} \cdot g \cdot l^{-1})$$

$$[Cl^-] = \frac{40 \cdot 2 \cdot 10^{-2}}{50} = 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot l^{-1}$$

$[Ag^+][Cl^-] = 2 \cdot 10^{-3} \cdot 1,6 \cdot 10^{-2} = 3,2 \cdot 10^{-5}$, valoare mai mare decât $1,0 \cdot 10^{-10}$. Deci precipitarea va avea loc.

5.4.11. Cîte grame de ioni de Pb^{+2} se găsesc în 200 cm^3 soluție saturată de $PbSO_4$? $P_{SPbSO_4} = 2 \cdot 10^{-8} \text{ mol}^2 \cdot l^{-2}$.

Rezolvare:

$$[Pb^{+2}] = [SO_4^{-2}] = \sqrt{P_{SPbSO_4}} = \sqrt{2 \cdot 10^{-8}} = 1,41 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot l^{-1}.$$

Într-un litru de soluție se vor găsi $0,004 \text{ mol} \cdot l^{-1}$ ioni Pb^{+2} ; în 200 cm^3
 $\frac{1,41 \cdot 10^{-4} \cdot 200}{1000} = 2,82 \cdot 10^{-5} \text{ mol (ioni) } Pb^{+2}$, respectiv $2,82 \cdot 10^{-5} \cdot 207 =$
 $= 5,83 \cdot 10^{-3} \text{ g ioni de } Pb^{+2}.$

5.4.12. Se diluează cu apă distilată 100 cm^3 soluție saturată $CaSO_4$ pînă la un volum de 2 l soluție. Să se calculeze concentrația ionilor de Ca^{+2} în soluția diluată. $P_{SCaSO_4} = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol}^2 \cdot l^{-2}$.

5.4.13. 5 cm^3 soluție $Pb(NO_3)_2$ de concentrație 10^{-2} molar se diluează pînă la 100 cm^3 și se amestecă cu un volum egal de soluție H_2SO_4 de conc. 10^{-2} molar. Să se arate dacă va avea loc formarea de precipitat și apoi să se calculeze concentrația ionului de Pb^{+2} și respectiv SO_4^{-2} în soluția nou formată. $P_{SPbSO_4} = 2 \cdot 10^{-8} \text{ mol}^2 \cdot l^{-2}$.

5.4.14. Considerînd că dispunem de două soluții saturate de $PbSO_4$ și respectiv $CaSO_4$ de volume egale, în care din cele două soluții va trebui adăugată mai multă soluție de $BaCl_2$ pentru precipitarea ionilor de SO_4^{-2} existenți în soluție?

$$P_{SPbSO_4} = 2 \cdot 10^{-8} \text{ mol}^2 \cdot l^{-2}; P_{SCaSO_4} = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol}^2 \cdot l^{-2}.$$

5.4.15. Cîtă apă este necesară pentru a dizolva $0,5 \text{ g}$ de Ag_2SO_4 ? $P_{SAg_2SO_4} =$
 $= 1,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol}^3 \cdot l^{-3}.$

5.4.16. Cunoscîndu-se produsul de solubilitate al Ag_2CO_3 ca avînd valoarea $P_s = 8,2 \cdot 10^{-12} \text{ mol}^3 \cdot l^{-3}$, să se calculeze solubilitatea acestei sări exprimată în grame și moli la 1 litru de soluție.

5.4.17. Un volum de soluție de $CaCl_2$ de conc. 10^{-2} molar se amestecă cu trei volume soluție H_2SO_4 de conc. 10^{-4} molar. Arătați dacă se va forma precipitat și care va fi concentrația ionilor existenți în soluție după amestecare.

$$P_{SCaSO_4} = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol}^2 \cdot l^{-2}.$$

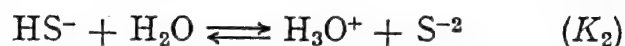
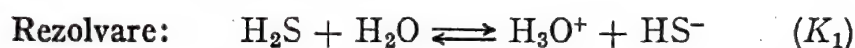
5.4.18. Se amestecă 10 ml soluție BaCl_2 10^{-2} molar cu 10 ml soluție H_2SO_4 10^{-2} normal. Amestecul se diluează cu apă distilată până la un volum de 1 litru. Să se arate dacă mai există precipitat după diluare și să se calculeze concentrația ionilor de Ba^{+2} în soluția finală.

$$P_{\text{BaSO}_4} = 1,5 \cdot 10^{-9} \text{ mol}^2 \cdot \text{l}^{-2}.$$

5.4.19. Cunoscând valoarea concentrației ionului de Ag^+ într-o soluție saturată de Ag_2CO_3 ca fiind $2,54 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, să se calculeze valoarea produsului de solubilitate și cantitatea în ioni de Ag^+ existentă în 200 cm^3 soluție saturată.

*5.4.20. Cunoscându-se valoarea produsului de solubilitate pentru $\text{Ag}(\text{OH})_2$ ca fiind $P_{\text{Ag}(\text{OH})_2} = 2 \cdot 10^{-8} \text{ mol}^3 \cdot \text{l}^{-3}$, să se determine pH-ul unei soluții saturate de $\text{Ag}(\text{OH})_2$.

*5.4.21. Să se calculeze produsul de solubilitate al H_2S considerând că o soluție saturată are concentrația molară 0,1, iar valorile constantelor de aciditate pentru cele două trepte de disociere sînt $K_1 = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ respectiv $K_2 = 1,3 \cdot 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$.



$$K_1 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]} ; K_2 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{S}^{2-}]}{[\text{HS}^-]} ;$$

$$K_1 \cdot K_2 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 [\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]} = 1,3 \cdot 10^{-20} \text{ mol}^2 \cdot \text{l}^{-2} ;$$

$$P_s = [\text{H}_3\text{O}^+]^2 \cdot [\text{S}^{2-}] = 1,3 \cdot 10^{-20} \cdot 10^{-1} = 1,3 \cdot 10^{-21} \text{ mol}^3 \cdot \text{l}^{-3}.$$

Peste această valoare substanța trece în stare gazoasă.

6. PROBLEME RECAPITULATIVE

6.1. Un amestec echimolecular format din clorurile a două nemetale vecine în sistemul periodic, la starea de oxidație maximă, conține 86,1% halogen. Determinați formulele celor două cloruri dacă se cunoaște că cele două nemetale conțin același număr de neutroni, iar starea de oxidare a elementului cu caracter mai slab electronegativ este de 6,2 ori mai mică decât numărul de masă al acestuia.

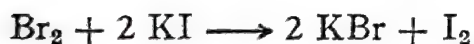
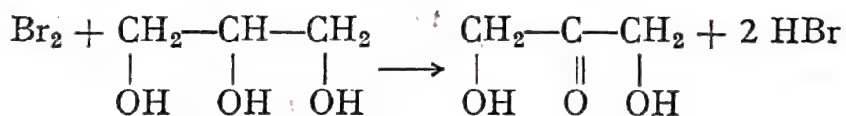
6.2. O substanță binară A conține 57,1428% oxigen și prin oxidare trece într-o substanță B ce conține 72,73% oxigen. Un amestec echimolecular al substanței A și hidrogen are $\rho = 0,67 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ (c.n.), iar un volum de 6,72 l (c.n.) amestec A + B barbotat prin soluție de barită formează 19,7 g precipitat. Să se indice:

- numerele de oxidare ale atomilor din compuşii A și B;
- compoziția molară și masică a amestecului de gaze;
- raportul presiunilor parțiale ale celor două gaze din amestec.

6.3. În reacția hidrogenului cu 21,3 g clor se formează 8,96 l amestec gazos verzui; componentul în exces reacționează cu 61,7 g bromură și iodură de potasiu. Determinați compoziția molară a amestecului de săruri de potasiu.

6.4. Unei probe de 0,4 g glicerină i se adaugă 100 cm³ soluție bromat-bromură de K 0,1 n în mediu de H₂SO₄ și soluție de KI 10%. Iodul pus în libertate se titrează cu 20 cm³ soluție de tiosulfat de sodiu 0,1 n. Determinați puritatea glicerinei, știind că această substanță se oxidează la dihidroxiacetona.

Rezolvare:



Nr. echivalenți $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 20 \cdot 0,1 \cdot 10^{-3} = \text{nr. echivalenți } \text{I}_2 = \text{nr. echivalenți } \text{Br}_2 \text{ exces.}$

Echivalenții Br_2 ce reacționează cu glicerina $= 0,1 \cdot 10^{-1} - 20 \cdot 0,1 \cdot 10^{-3} = 0,8 \cdot 10^{-2}$.

1 mol Br_2 (2 echivalenți) \longrightarrow moli glicerină $= 0,4 \cdot 10^{-2}$ (0,368 g); 92%.

6.5. Se arde o tonă de pirită de puritate 60 % cu 1940,4 m³ aer (20 % O₂). Dacă cenușa piritică mai conține 3,9 % sulf și impuritățile sînt nevolatile și nesulfuroase să se determine compoziția volumică a amestecului de gaze obținut după arderea piritei.

6.6. Ce volum de soluție normală de KMnO₄ reacționează cu 1,38 g acid salicilic? Stabiliți procesul redox și stabiliți echivalentul acidului salicilic.

6.7. Un aliaj ce cîntărește 15 g se tratează cu NaOH și unul din metale, dizolvîndu-se total degajă 5,6 l (c.n.) gaz. Reziduului rămas după tratarea cu hidroxid i se adaugă la fierbere HNO₃ concentrat. După răcire, soluția tratată cu tampon amoniacal formează un precipitat roșu brun ce prin calcinare dă 8 g oxid metalic.

Ultimul metal se dizolvă în HNO₃ conc. și se poate identifica din soluție prin reacția cu ferocianură de potasiu, obținîndu-se un precipitat brun roșcat. Identificați metalele și compoziția aliajului.

6.8. Se dizolvă în apă 20 g soluție H₂SO₄ 98 % formîndu-se o soluție de concentrație 4,9 % și căldură specifică de 4,18 J · g⁻¹ · grad⁻¹. Să se determine creșterea temperaturii dacă $\Delta H_{dizolvare} = -76,58 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Soluția se împarte în două. Prima parte din soluție se neutralizează cu NaOH; iar în a doua se introduc electrozi de Zn și Cu.

Stabiliți valoarea căldurii degajate la neutralizare cu NaOH și funcționarea pilei. Dacă anodul este din plumb, cum va funcționa?

6.9. Celulele galvanice:

(1) Mg | MgSO₄ 0,1 m || KCl saturat, Hg₂Cl₂ | Hg

(2) Fe | FeSO₄ 0,1 m || KCl saturat, Hg₂Cl₂ | Hg

au tensiunile electromotoare $E_1 = 2,5825 \text{ V}$ și $E_2 = 0,741 \text{ V}$. Să se determine valoarea potențialelor standard pentru electrozii metalici. Ce potențial va avea pila formată din electrozii celor două metale în condiții standard?

Indicație: valorile electrozilor de referință în breviar.

6.10. Într-un calorimetru se efectuează reacția dintre 6,53 g Zn și CuSO₄, degajîndu-se o căldură de reacție de 23,28 kJ. Dacă în același calorimetru se introduce o pilă Daniel și-n circuitul exterior se leagă un motor electric funcționînd în condiții reversibile se măsoară în calorimetru căldura degajată 2,05 kJ. Determinați lucrul mecanic util (ΔG) și tensiunea electromotoare standard a pilei Daniel.

6.11. La titrarea a 100 cm³ soluție de HCl cu 100 cm³ soluție de NaOH 0,1 M, potențialul determinat cu un cuplu de electrozi de hidrogen și calomel saturat a fost 0,263 V.

Determinați concentrația molară a soluției de HCl.

*6.12. Determinați valoarea potențialului catodic la electroliza unei soluții de ZnSO₄ de conc. 1 M în mediu amoniacal 1 M, dacă constanta de instabilitate $k : [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+} = 4 \cdot 10^{-10}$. Explicați de ce depunerea selectivă a mai multor ioni metalici cu e° apropiate se realizează în mediu amoniacal.

Indicație: formula se găsește la Breviar, capitolul 1.

6.13. În soluția obținută prin dizolvarea a 0,1 moli CuSO_4 anhidru se introduce o plăcuță de Fe. Dacă după un timp, masa plăcuței a crescut cu 0,4 g să se determine:

a) masa cantității de metal depusă pe plăcuța de Fe;

b) pila electrică bazată pe reacția respectivă.

După scoaterea plăcuței de Fe, soluția rămasă se supune electrolizei cu electrozi inerti. Ce cantitate de curent (Ah) va fi necesară pentru depunerea totală a metalului cu caracter mai slab reducător.

6.14. Două plăcuțe identice ca dimensiune, formă și masă, confecționate din fontă cu un procent de 5% cîntăresc împreună 2,36 g. Amîndouă sînt ținute același timp îndelungat, una în apă pură, iar alta în aer umed.

a) Care din cele două plăcuțe se corodează mai mult?

b) Care sînt reacțiile probabile care însoțesc fenomenul de ruginire?

c) Cîte grame ar cîntări una din plăcuțe dacă ar rugini complet?

d) Ce factori influențează viteza de coroziune?

6.15. Pentru reacția $A + B \longrightarrow C$ se cunosc următoarele date:

a) viteza se dublează cînd concentrația lui B se dublează iar concentrația lui A rămîne neschimbată;

b) viteza crește de 16 ori cînd ambele concentrații se dublează. Care este expresia vitezei de reacție și care vor fi unitățile de măsură ale constantei k ?

Rezolvare:

Se face raportul între viteze:

$$a) \frac{v = k[A]^{n_A}[B]^{n_B}}{2v = k[A]^{n_A}[2B]^{n_B}}; \quad 2 = 2^{n_B}; \quad n_B = 1.$$

$$b) \frac{v = k[A]^{n_A}[B]}{16v = k[2A]^{n_A}[2B]}; \quad 16 = 2^{n_A} \cdot 2; \quad n_A = 3,$$

deci

$$v = k[A]^3[B]; \quad \langle k \rangle = \text{l}^3 \cdot \text{mol}^{-3} \cdot \text{t}^{-1}.$$

6.16. Pentru reacția $\text{NO} + \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{NOCl}_2$ s-au obținut următoarele date:

| Viteza inițială ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) | Conc. inițială NO ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$) | Conc. inițială Cl_2 ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$) |
|---|---|--|
| 1) 0,02 | 0,5 | 0,5 |
| 2) 0,08 | 1 | 0,5 |
| 3) 0,16 | 1 | 1 |

Să se stabilească expresia vitezei de reacție.

6.17. Pentru reacția $A + B \longrightarrow C$ se cunosc următoarele date:

| Viteza inițială ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) | [A] $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ | [B] $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ |
|---|--------------------------------------|--------------------------------------|
| 1) 0,1 | 2 | 3 |
| 2) 0,9 | 6 | 3 |
| 3) 0,9 | 6 | 6 |

Să se stabilească expresia vitezei de reacție.

6.18. O reacție decurge cu viteza $v = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ la o concentrație de 0,1 M. Care este valoarea lui $k(1 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$?

6.19. Să se arate și să explice care din unitățile de măsură de mai jos sînt reale, pentru constanta de viteză a unei reacții.

- a) $\sqrt{\text{mol}^{-3/2} \cdot \text{l}^{3/2} \cdot \text{s}}$; c) $\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{min}^{-1}$;
 b) $\text{mol}^2 \cdot \text{l}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; d) $\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{s}$;
 e) $\sqrt{\text{mol} \cdot \text{l}^2 \cdot \text{s}^{-2}}$.

6.20. Pentru reacția $A + B + 2C \longrightarrow D + E$, expresia vitezei de reacție este $v = k[A][C]$. Care va fi mecanismul posibil al acestei reacții?

6.21. În cazurile de intoxicație cu oxid de carbon, viteza de formare a oxihemoglobinei este $1,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Calculați concentrația oxigenului în sînge, dacă valoarea vitezei specifice la temperatura corpului este $k = 2,1 \cdot 10^6 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ și concentrația hemoglobinei în capilarele pulmonare este $8 \cdot 10^{-6}$ molar. Care va fi viteza de formare a oxihemoglobinei în condiții normale dacă concentrația oxigenului este $1,6 \cdot 10^{-6}$ molar.

*6.22. Pentru reacția $A + B \longrightarrow C + D$, se introduc 0,1 moli substanță A și respectiv 0,1 moli substanță B în apă, obținîndu-se 2 l soluție.

Se observă că după 10 minute substanța A a reacționat în proporție de 40%. Se cere:

a) calculați constanta de viteză;

b) calculați timpul necesar pentru dispariția a $\frac{1}{2} A$, $\frac{1}{4} A$, $\frac{1}{8} A$, $\frac{1}{16} A$

și, după ce ați determinat aceste valori, scrieți expresia vitezei de reacție după ce ați construit curba care reprezintă variația concentrației substanței A în funcție de timp.

Indicație. Se folosește forma integrală a ecuației de viteză de ord. 2.

*6.23. Reprezentînd grafic logaritmul (lg) presiunilor parțiale de N_2O_5 în funcție de timp (s) se obține o dreaptă, a cărei pantă este egală cu $0,585 \cdot 10^{-4}$. Știînd că $E_a = 104,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ să se determine:

a) valoarea constantei A și semnificația acesteia ($T = 313 \text{ K}$);

b) timpul în care presiunea parțială a N_2O_5 se reduce cu 60%.

6.24. Se supune reacției de invertire o soluție de zahăr cu concentrația determinată zaharimetric de 0,5%. După 50 de ore concentrația scade la 0,4%. Să se determine:

a) timpul de înjumătățire;

b) randamentul reacției după 100 de ore.

Indicație: reacția este de ordinul 1.

6.25. Pentru reacția cu cinetică de ordinul 1, de descompunere a hidrogenului arseniat în componente la $T = 628 \text{ K}$ s-a determinat $k = 0,1 \text{ h}^{-1}$. Să se calculeze de cîte ori va crește presiunea după 5 ore, într-un recipient închis, în care se găsea inițial AsH_3 pur la presiunea p_0 .

Rezolvare:

Inițial C_0 ; după descompunere: $C_t = C_0(1 - \alpha) + C_0 \alpha + 1,5 C_0 \alpha = C_0(1 + 1,5\alpha)$; $\frac{p_0}{p} = \frac{C_0 RT}{C_0(1 + 1,5\alpha) RT}$; $k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C_0 - \alpha C_0} = 0,4 C_0$; $\frac{p}{p_0} = 1 + 1,5\alpha$; $p = 1,6 p_0$.

*6.26. Pentru reacția de ord I $X_{(g)} \longrightarrow Y_{(g)} + Z_{(g)}$, constanta de viteză are valoarea $2 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ la o anumită temperatură. Să se calculeze presiunea din recipient după 5 ore, dacă presiunea inițială a fost $1,013 \cdot 10^5 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$.

6.27. Într-un reactor de 1 m^3 are loc transformarea a 500 moli substanța X, transformare a cărei viteză specifică este $k = 0,1 \text{ h}^{-1}$. Ce cantitate de substanță X a reacționat după 16 h? Care este raportul vitezelor de reacție?

6.28. Izotopul $^{87}_{37}\text{Rb}$ cu $t_{1/2} = 4,3 : 10^{10}$ ani și care se găsește în proporție de 29% în elementul natural suferă o dezintegrare obținându-se un izotop al stronțului. Determinați numărul de nuclee nedezintegrate din 2 g element natural după 1 miliard de ani.

6.29. Dacă viteza unei reacții crește de 27 de ori când temperatura crește cu 30° , să se determine de câte ori crește viteza de reacție dacă temperatura crește cu 20° .

Rezolvare:

$$k_{t+n \cdot 10} = \gamma^n k_t; \quad k_{t+3 \cdot 10} = \gamma^3 k_t.$$

$$\frac{k_{t+3 \cdot 10}}{k_t} = \gamma^3 = 27; \quad \gamma = 3; \quad \frac{k_{t+2 \cdot 10}}{k_t} = \gamma^2 = 9 \text{ (crește de 9 ori)}.$$

6.30. La hidroliza acetatului de metil de concentrație $0,005 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ cu soluție de NaOH cu concentrația de $0,08 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ s-a determinat concentrația esterului saponificat prin titrarea unor probe de 10 ml cu soluție de HCl 10^{-3} n . S-au obținut următoarele date experimentale:

| $t \text{ (min)}$ | 4 | 10 | 22 | 48 |
|--|----|------|------|------|
| $V_{\text{HCl}} \text{ (cm}^3\text{)}$ | 15 | 27,3 | 38,5 | 46,5 |

Să se determine ordinul de reacție prin metoda analitică integrală:

$$\text{Indicație: } k = \frac{1}{t(C_{\text{bază}} - C_{\text{ester}})} \ln \frac{C_{\text{ester}}(C_{\text{bază}} - x)}{C_{\text{bază}}(C_{\text{ester}} - x)}.$$

Rezolvare:

Se consideră că reacția este de ordinul 2. Se calculează x în moli din volumele de soluție de HCl consumate

$$x = \frac{V_{\text{HCl}} \cdot 10^{-3} \cdot 10^3}{10^{-4}}; \quad \text{se înlocuiește în relație;}$$

$$k = 0,3 \text{ l mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}.$$

6.31. Dacă aceeași reacție $A \longrightarrow$ produși, s-a realizat cu aceeași concentrație C_0 atât în fază gazoasă cât și în fază lichidă; s-a determinat că pentru reacția în fază lichidă $V_1 = V_0 \cdot C_0$ și valoarea factorului preexponențial este mult mai mare.

Dacă valoarea factorului preexponențial în fază gazoasă este 1730 s^{-1} să se explice:

- ordinul de reacție în cele două medii;
- de ce factorul preexponențial este mai mare în fază lichidă;
- de ce mecanismul radicalic din fază gazoasă nu poate fi întâlnit în fază lichidă.

6.32. Descompunerea termică a acetaldehidei $\text{CH}_3\text{CHO} \longrightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}$ la 773 K este caracterizată de factorul preexponențial $A = 9,3 \cdot 10^8 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Dacă după 2 minute presiunea totală din recipient a fost $57 \cdot 852,2 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$, iar concentrația inițială a fost $7 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$, să se determine valoarea energiei de activare a reacției.

Rezolvare:

Inițial C_0 ; se descompun $C_0 x$ moli; final $C_0(1 - x)$; $p = C_0(1 - x) RT$;

$$C = C_0(1 - x) = 2C_0 - \frac{p}{RT} = 5 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \left(R = 8,31 \frac{\text{N} \cdot \text{m}}{\text{mol K}} \right); \quad k =$$

$$= \frac{1}{t} \left(\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} \right) = 4,76 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}; \quad E_a = \left(\ln \frac{A}{k} \right) \cdot RT;$$

$$E_a = 183 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

*6.33. Se nitrează benzenul cu $161,5 \text{ kg}$ amestec nitrant obținut din 100 kg soluție H_2SO_4 98% și caracterizat prin raportul dintre masa de H_2SO_4 și apă (capacitatea de deshidratare) $\text{CD}_1 = 5$. Dacă pentru același amestec sulfonitric $\text{CD}_2 = 4$, de câte ori scade viteza de reacție; care este concentrația soluției în HNO_3 în cele două cazuri?

6.34. Știind că entalpia de vaporizare ΔH_{vap} a apei la 100°C este $40\,546 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ și că entalpia de topire a gheții ΔH_{top} la 0°C este $6\,061 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, calculați cantitatea de căldură necesară pentru a transforma 20 g de gheață de la -10°C în vapori la 100°C . Căldura specifică a gheții este constantă și egală cu $2090 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{grad}^{-1}$ iar a apei constantă și egală cu $4\,180 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{grad}^{-1}$.

6.35. Într-un calorimetru cu o capacitate calorică $C = 564,3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$, care conține 2 kg de apă se arde o masă $m' = 2,4 \text{ g}$ ciclohexan. Prin ardere temperatura sistemului crește cu $\Delta t = 12,5^\circ$. Să se calculeze căldura de ardere a ciclohexanului.

Rezolvare:

$$C\Delta t + m_{\text{H}_2\text{O}}c_{\text{H}_2\text{O}} \Delta t = n\Delta H$$

$$\Delta H = \frac{C\Delta t + m_{\text{H}_2\text{O}}c_{\text{H}_2\text{O}}\Delta t}{n} = 3904 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

6.36. Într-un calorimetru se află un amestec de apă și gheață cu masa de 144 g. Se introduc 1,8 moli de sare pînă cînd temperatura sistemului crește cu 1 grad. Să se determine masa de gheață existentă inițial în sistem.

Indicație. Sarea nu suferă hidroliză. Se dau parametrii:

$$\lambda_{\text{gheață}} = 2093 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}; \quad \Delta H_{\text{diz.}} = 300 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Rezolvare:

$$\begin{aligned} n\Delta H_{\text{diz.}} &= m_g \lambda + m \cdot c_{\text{H}_2\text{O}} \Delta t; \\ m_g &= \frac{n\Delta H_{\text{diz.}} - m c_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \Delta t}{\lambda}; \quad m_g = 5 \text{ g.} \end{aligned}$$

6.37. Se realizează un amestec de două gaze, unul monoatomic, celălalt biatomic, avînd raportul maselor $\frac{m_2}{m_1} = K$ și al maselor molare $\frac{M_2}{M_1} = q$. Acest amestec este încălzit izobar la presiunea p de la volum V_1 pînă la o temperatură finală $T_2 = KT_1$. Să se calculeze variația de entalpie a sistemului. Aplicație numerică: $p = 10^5 \text{ Nm}^{-2}$; $K = \frac{1}{2}$, $q = \frac{1}{3}$. $V_1 = 1,21$.

Rezolvare: $\Delta H = Q_p$

$$\begin{aligned} Q_p &= \left(\frac{m_1}{M_1} C_{p_1} + \frac{m_2}{M_2} C_{p_2} \right) (T_2 - T_1); \\ p_1 V_1 &= \left(\frac{m_1}{M_1} + \frac{m_2}{M_2} \right) RT_1 \\ \Delta H = Q_p &= p V_1 \left(\frac{T_2}{T_1} - 1 \right) \left[1 + \frac{\left(2C_{p_1} - 1 \right) \frac{M_2}{M_1} + \left(2C_{p_2} - 1 \right) \frac{m_2}{m_1}}{\frac{M_2}{M_1} + \frac{m_2}{m_1}} \right]; \\ \Delta H &= p \cdot V_1 (K - 1) \left[1 + \frac{(3R - 1)q + (5R - 1)K}{q + K} \right]; \quad \Delta H = -2142 \text{ J.} \end{aligned}$$

6.38. 50 de moli de gaz perfect ocupă un volum $V = 50 \text{ l}$ la presiunea $p = 24,93 \cdot 10^5 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$. Variația de entropie a gazului în procesul de dilatare izotermă este $\Delta S = 67 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{grad}^{-1}$. Știind că procesul a avut loc ca urmare a absorbției unei cantități de căldură rezultate în urma arderii a n moli de C_4H_{10} , să se determine numărul de moli de C_4H_{10} care au fost supuși combustiei $\Delta H_{\text{C}_4\text{H}_{10}}^c \approx 3 \cdot 10^6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Rezolvare:

$$\begin{aligned} pV &= nRT \\ T &= \frac{pV}{nR} = \frac{24,93 \cdot 10^5 \frac{\text{N}}{\text{m}^2} \cdot 50 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3}{50 \text{ mol} \cdot 8,31 \text{ J/mol} \cdot \text{K}} = 300 \text{ K} \\ \Delta S &= \frac{Q}{T}; \quad Q = \Delta S \cdot T = 300 \cdot 6 \cdot 10^3 = 18 \cdot 10^5 \text{ J} \\ n &= \frac{Q}{\Delta H_{\text{C}_4\text{H}_{10}}^c} = \frac{18 \cdot 10^5}{3 \cdot 10^6} = 0,6 \text{ mol.} \end{aligned}$$

6.39. Căldura de vaporizare a apei la 100°C și presiunea de 1 atm este $40,84 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Calculați variația energiei interne la vaporizarea unui mol de apă la 100°C și 1 atm considerând volumul lichidului constant, iar vaporii se comportă ca un gaz perfect. (Se consideră că nu există presiune de vapori deasupra lichidului.)

6.40. Pentru o reacție $A \longrightarrow B$ s-a găsit $\Delta H < 0$ și $\Delta S < 0$. Care va fi cu aproximație temperatura pînă la care reacția va avea loc? Ce se întîmplă dacă se depășește această temperatură? *

Rezolvare: condiția pentru ca reacția să aibă loc este $\Delta G < 0$. $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. Deci $\Delta H - T\Delta S < 0$; $T\Delta S > \Delta H$. Împărțim cu ΔS , dar schimbăm și semnul ($\Delta H < 0$), $T < \frac{\Delta H}{\Delta S}$. Peste această valoare va avea loc reacția în sens invers.

6.41. Pentru reacția $C \longrightarrow D$ s-a găsit $\Delta H > 0$ și $\Delta S > 0$. Care va fi, cu aproximație, temperatura minimă pentru ca reacția să aibă loc? *

Aplicație: $2 \text{ CH}_{4(g)} \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_{2(g)} + 3 \text{ H}_{2(g)}$ (vezi Anexa 3).

6.42. La obținerea gazului de sinteză din CH_4 și $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ reacția are loc la temperatură ridicată. Să se calculeze (cu aproximație) temperatura de la care va avea loc reacția * (vezi Anexa 3).

6.43. Să se determine efectul termic la volum constant ce însoțește arderea unui mol de benzen lichid la temperatura de 25°C (vezi anexa 3).

6.44. Una din cele mai importante utilizări ale metanului este descompunerea sa termică la temperatura de 1500°C după reacția:



Folosind tabelul de mai jos, calculați ΔG a acestei reacții pentru temperatura de 1500°C , făcînd aprecieri asupra sensului de desfășurare a reacției.

| Substanța | $\frac{G_T - H_0}{T} \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{grad}^{-1}$ | $H_0 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ |
|-----------------------------|--|--|
| $\text{CH}_{4(g)}$ | - 44,5 | - 17,9 |
| $\text{C}_2\text{H}_{2(g)}$ | - 48 | 54,9 |
| $\text{H}_{2(g)}$ | - 31,2 | 0 |

6.45. La temperatura de 50°C , are loc reacția $A_2 + B_2 \rightleftharpoons 2 \text{ AB}$ (substanțele A_2 , B_2 , AB gaze). Constanta de echilibru K_c a acestei reacții este în aceste condiții $2 \cdot 10^{-2}$. În două recipiente cu volumele de 2 l și respectiv 4 l se introduc separat 1 mol A și respectiv 2 moli B. Se face legătura între cele două recipiente.

Să se determine compoziția în procente de volum a amestecului format după stabilirea echilibrului, știind că temperatura s-a menținut în tot acest timp la 50°C .

* În problemele 6.39–6.41, nu s-a ținut seama de corecțiile date de C_p , astfel că rezultatele sînt aproximative.

6.46. Considerăm reacția $\text{PCl}_5 \xrightleftharpoons[v_2]{v_1} \text{PCl}_3 + \text{Cl}_2$.

Să se calculeze raportul vitezelor reacției directe și separat, raportul vitezelor reacției inverse, când presiunea crește de două ori.

Indicație: Ordinul de reacție este egal cu molecularitatea.

6.47. Cunoscând că pentru reacția $3\text{H}_2 + \text{N}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$, viteza reacției în sens direct $\vec{v} = k \frac{[\text{N}_2][\text{H}_2]^{3/2}}{[\text{NH}_3]}$, să se stabilească expresia vitezei în sens invers \overleftarrow{v} .

6.48. În reacția $\text{SO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{SO}_3$, la echilibru s-a găsit un amestec echimolecular format din cele trei gaze. Stabiliți formula după care se calculează K_c și raportul molar $\text{SO}_2 : \text{O}_2$ inițial.

6.49. Pentru reacția $4 \text{HCl} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ (toate substanțele în stare gazoasă), raportul molar inițial $\text{HCl} : \text{O}_2$ a fost 4:1,5. La echilibru, în vasul de reacție s-au găsit $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ de HCl , $0,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, Cl_2 , $0,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ H_2O , precum și O_2 . Să se determine constanta de echilibru K_c precum și unitățile ei de măsură.

6.50. În reacția de cracare a propanului: $\text{C}_3\text{H}_8 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_4$ (se consideră că nu au loc alte reacții paralele), la temperatura de 800 K, presiunea crește de la 1,4 atm la 2,1 atm.

Determinați K_p și K_x știind că se lucrează cu 1 mol de propan.

6.51. Pentru reacția de esterificare dintre etanol și acid acetic, $K_c = 4$. Câți moli de alcool sînt necesari pentru ca un mol de acid să fie esterificat în procent de 80 %?

6.52. Prin dehidrogenarea etanului la temperatura de 1000 K și presiunea de 5 atm, s-a observat că, la echilibru, numărul de moli de reactant este egal cu numărul de moli de produși de reacție.

Să se determine gradul de disociere și valorile constantelor K_p și K_c .

6.53. Se consideră reacția $\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons \text{C}$, la care $K_c = 1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Concentrațiile inițiale $[\text{A}] = [\text{B}] = 1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Să se calculeze de câte ori crește concentrația lui C la echilibru, dacă concentrația inițială a lui B crește la $4 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$.

6.54. Într-un recipient cu volumul de 10 l în care se află clor la presiunea de 2 atm și temperatura de 127°C se introduc 0,75 moli COCl_2 . Calculați gradul de disociere al COCl_2 la această temperatură, cunoscîndu-se $K_p = 24 \text{ atm}^{-1}$ pentru reacția $\text{CO} + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{COCl}_2$.

6.55. Pentru reacția $3\text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{O}_3$ la temperatura de 3 800 K, randamentul de obținere al ozonului este maxim (a % O_2 transformat), la o presiune de 1,5 atm. Cunoscînd că densitatea amestecului gazos obținut în condițiile de mai sus este $0,1604 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, să se determine procentul de O_2 transformat (a %) și valorile constantelor K_c și K_p .

6.56. La presiunea de 1,1 atm și 300 K, 1 l amestec gazos obținut prin descompunerea COCl_2 în CO și Cl_2 cîntărește 3,69 g. Să se determine valoarea constantei K_p pentru aceste condiții.

6.57. La ce presiune trebuie adus un amestec echimolecular de PCl_3 și Cl_2 , pentru ca 80 % din PCl_3 să se transforme în PCl_5 ? ($K_p = 1,78$ atm pentru reacția de descompunere a PCl_5).

6.58. Într-un recipient cu volumul de 2 l se găsește COCl_2 care participă la reacția de descompunere $\text{COCl}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{Cl}_2$ ($K_p = 0,041$ atm, $T = 400$ K). Să se calculeze numărul de moli de COCl_2 necesari pentru ca prin reacția de descompunere în vas să se obțină o concentrație de $0,2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ de CO, respectiv Cl_2 .

6.59. La temperatura de 900 K și presiunea de 1 atm constanta de echilibru a reacției de cracare a propanului este $K_p = 4,2$ atm.

Să se calculeze compoziția în moli la aceeași temperatură și presiune și randamentul reacției pentru cazul cînd

a) propanul este pur;

b) propanul se află în amestec cu 40 % procente de volum de azot. Generalizare.

Rezolvare:

| | | | | |
|--------|--|-----|-----|-------|
| a) | $\text{C}_3\text{H}_8 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_4$ | | | Total |
| I(mol) | 1 | 0 | 0 | |
| C(mol) | x | 0 | 0 | |
| E(mol) | $1-x$ | x | x | $1+x$ |

$$K_p = \frac{\frac{x}{1+x} \cdot p \cdot \frac{x}{1+x} \cdot p}{\frac{1-x}{1+x} \cdot p} = 4,2; \quad (p = 1 \text{ atm}); \quad x = 0,898.$$

Compoziția la echilibru: 0,898 moli CH_4 , 0,898 moli C_2H_4 , 0,102 moli C_3H_8 ;

$$\eta = \frac{0,898}{1} \cdot 100 = 89,8 \%$$

b) Într-un mol amestec inițial vom găsi 0,6 moli C_3H_8 și 0,4 moli N_2 (40 %).

| | | | | |
|--------|---|-------|------|-------------|
| | $\text{C}_3\text{H}_8 + (\text{N}_2) \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_4$ | | | Total |
| I(mol) | 0,6 | (0,4) | 0 | 0 |
| C(mol) | x' | 0 | 0 | 0 |
| E(mol) | $0,6-x'$ | (0,4) | x' | x' $1+x'$ |

Observație: În amestecul final apare și N_2 . De remarcat că prezența N_2 nu produce o modificare a presiunii.

$$K_p' = \frac{\frac{x'}{1+x'} \cdot p \cdot \frac{x'}{1+x'} \cdot p}{\frac{0,6-x'}{1+x'} \cdot p} = 4,2; \quad x' = 0,552 \text{ (nu se introduce } \text{N}_2 \text{ în}$$

expresia constantei).

Compoziția la echilibru 0,552 moli CH_4 ; 0,552 moli C_2H_4 ; 0,048 moli C_3H_8 ; 0,4 moli N_2 .

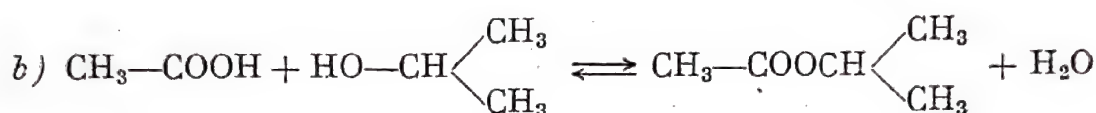
$\eta = \frac{0,552}{0,6} \cdot 100 = 92\%$. Randamentul crește. Generalizînd, în situația folosirii inertului pentru o reacție în care $\Delta n > 0$, echilibrul se deplasează spre dreapta, invers pentru reacțiile în care $\Delta n < 0$.

6.60. Pentru o anumită temperatură, 1 mol de acid acetic reacționează cu un mol de alcool, la echilibru în amestec găsindu-se 0,6 moli ester. Știind că alcoolul conține 26,66% oxigen și este un alcool secundar monohidroxilic saturat, se cere:

- determinați formula alcoolului și esterului;
- care va fi compoziția finală în moli, dacă după ce s-a stabilit echilibrul se introduce un mol de ester?
- care va fi compoziția în moli la echilibru a amestecului rezultat, dacă în aceleași condiții în amestecul inițial avem 1 mol acid, 1 mol alcool și 1 mol ester?

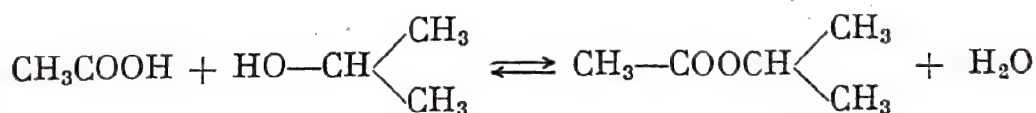
Rezolvare:

$$a) C_nH_{2n+2}O; \quad \frac{26,66(12n + 2n + 18)}{100} = 16; \quad n = 3(C_3H_8O)$$



| | | | | |
|--------|-----|-----|-----|-----|
| I(mol) | 1 | 1 | 0 | 0 |
| C(mol) | 0,6 | 0,6 | 0 | 0 |
| E(mol) | 0,4 | 0,4 | 0,6 | 0,6 |

$\Delta n = 0$; nu mai contează în expresia constantei volumul vasului; $K_c = 2,25$; după introducerea unui mol de ester



| | | | | |
|----------------|---------|---------|---------|---------|
| Inițial(mol) | 0,4 | 0,4 | 0,6 | 0,6 |
| Adăugat(mol) | 0 | 0 | 1 | 0 |
| Cons.(mol) | 0 | 0 | x | x |
| Format(mol) | x | x | 0 | 0 |
| Echilibru(mol) | $0,4+x$ | $0,4+x$ | $1,6-x$ | $0,6-x$ |

$$K_c = 2,25 = \frac{(1,6-x)(0,6-x)}{(0,4+x)^2}; \quad x = 0,14; \quad \text{la echilibru } 0,54 \text{ moli acid,}$$

0,54 moli alcool; 1,46 moli ester, 0,46 moli apă.

$$c) 2,25 = \frac{(1+x)x}{(1-x)^2}; \quad x = 0,456 \text{ moli acid; } 0,544 \text{ moli alcool, } 1,456 \text{ moli}$$

ester, 0,456 moli apă.

*6.61. La obținerea NH_3 după reacția $3H_2 + N_2 \rightleftharpoons 2NH_3$, dintr-un amestec de N_2 și H_2 care se află în raport molar 1:3 la temperatura de $450^\circ C$ și presiunea de 13 atm, rezultă 5% volume NH_3 .

a) să se calculeze presiunea pentru ca în amestec să se găsească 10 % volume NH_3 ;

b) calculați compoziția amestecului pentru temperatura de 450°C și presiunea de 500 atm, considerînd că nu se modifică K_p .

Rezolvare: 1 mol amestec conține 0,05 mol NH_3 : $p_{\text{N}_2} = \frac{1}{4} \cdot 0,95 \cdot p$
 $p_{\text{H}_2} = \frac{3}{4} \cdot 0,95 \cdot p$; $p_{\text{NH}_3} = 0,05 \cdot p$, de unde $K_p = 1,72 \cdot 10^{-4} \text{ atm}^{-2}$ ($p = 13 \text{ atm}$).

| | | | | | | |
|----------|--|-------|------|--------|--------|-----------------|
| Metoda I | $3\text{H}_2 + \text{N}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$ | Total | 100 | final | — | 5 NH_3 |
| I(mol) | 3 | 1 | 0 | | $4-2x$ | $2x$ |
| C(mol) | $3x$ | x | 0 | | | |
| E(mol) | $3-3x$ | $1-x$ | $2x$ | $4-2x$ | | $x = 0,095$ |

$$K_p = \frac{\left(\frac{2x}{4-2x} \cdot p\right)^2}{\left(\frac{3(1-x)}{4-2x} \cdot p\right)^3 \left(\frac{1-x}{4-2x} \cdot p\right)} = 1,72 \cdot 10^{-4} \text{ atm}^{-2} \quad (p = 13 \text{ atm}).$$

a) 1 mol amestec 0,1 moli NH_3 ; $\frac{3}{4} \cdot 0,9 \text{ mol H}_2$, $\frac{1}{4} \cdot 0,9 \text{ mol N}_2$;

$$1,72 \cdot 10^{-4} = \frac{(0,1 \cdot p)^2}{\left(\frac{3}{4} \cdot 0,9 \cdot p\right)^3 \cdot 0,9 \cdot p}; \quad p = 28,29 \text{ atm.}$$

b) $p_{\text{N}_2} + p_{\text{H}_2} + p_{\text{NH}_3} = 500$; $3p_{\text{N}_2} = p_{\text{H}_2}$; $p_{\text{NH}_3} = 500 - 4p_{\text{N}_2}$;

$$1,72 \cdot 10^{-4} = \frac{(500 - 4p_{\text{N}_2})^2}{(3p_{\text{N}_2})^3 p_{\text{N}_2}} \text{ atm}^{-2}; \quad p_{\text{N}_2} = 26,9; \quad p_{\text{H}_2} = 110,7;$$

$$p_{\text{NH}_3} = 352,4. \quad \% \text{NH}_3 = \frac{p_{\text{NH}_3}}{p} = 70,48.$$

Metoda a II-a 1 mol amestec final: $x \text{ mol NH}_3$, $\frac{1}{4} \cdot (1-x) \text{ mol N}_2$,
 $\frac{3}{4} (1-x) \text{ mol H}_2$.

$$1,72 \cdot 10^{-4} = \frac{500^2 \cdot x^2}{\frac{1-x}{4} \cdot 500 \left(\frac{3(1-x)}{4}\right)^3 500^3}; \quad x = 0,7048 \text{ deci } 70,48\%.$$

6.62. În reacția $\text{H}_2 + \text{I}_2 \xrightleftharpoons[v_2]{v_1} 2\text{HI}$, pentru o concentrație inițială de 1,45 mol H_2 și 2,75 mol I_2 , $v_1 = 0,638 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, iar pentru reacția de descompunere a HI, $k_2 = 3,2 \cdot 10^{-3}$.

Să se determine compoziția la echilibru.



6.63. Un volum de soluție de HCl de concentrație 20 % cu $\rho = 1,1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ se diluează cu 5 volume de apă distilată. Să se facă raportul între concentrațiile ionilor de hidrogen din cele două soluții.

6.64. Să se calculeze concentrația ionilor de hidroniu ai unei soluții de HCl obținută prin diluarea a 200 ml soluție HCl, de concentrație 20 % ($\rho = 1,1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) până la volumul de 2 l.

6.65. Să se calculeze câți cm^3 de soluție de HCl de concentrație 20 % ($\rho = 1,1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) sînt necesari pentru a prepara 2 l soluție cu $\text{pH} = 3$.

6.66. Să se calculeze ce volum de soluție de HCl 0,1 normal este necesar să se adauge la 200 ml soluție CH_3COOH de concentrație 0,1 normal pentru a obține o soluție cu $\text{pH} = 2$ ($K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,85 \cdot 10^{-5}$).

6.67. 3,7 g acid monocarboxilic saturat se dizolvă în apă, formînd 250 cm^3 soluție ($\rho = 1,00 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$). O probă de 10 cm^3 soluție de acid se neutralizează cu 10 cm^3 soluție NaOH 0,2 N. Să se determine:

- formula acidului;
- gradul de disociere, dacă $K_a = 1,28 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$;
- ce volum de apă ar trebui adăugat în soluția respectivă, ca procentul de ionizare să crească de 10 ori;
- să se determine valoarea constantei de echilibru K_c , dacă la esterificarea unui litru din soluția inițială de acid cu 1 l soluție de alcool etilic de concentrație 92 % ($\rho = 0,8 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$), la echilibru se mai găsesc 0,2 moli acid.

6.68. Se amestecă 200 ml soluție NaOH de concentrația 0,1 molar cu 400 ml soluție NaOH de concentrație 0,01 molar. Determinați concentrația ionilor H_3O^+ , HO^- , pH -ul și pOH -ul soluției rezultate.

6.69. Peste 50 ml soluție NaOH de concentrație 0,1 molar se adaugă HCl 0,2 molar, pînă cînd concentrația soluției rezultate devine 0,05 molar HCl. Să se determine volumul de soluție de HCl adăugată.

6.70. 100 ml soluție de HCl de normalitate necunoscută se amestecă cu 50 ml soluție NaOH 0,2 normal, obținîndu-se un amestec cu $\text{pH} = 12$. Să se determine normalitatea soluției de HCl.

6.71. 200 ml sol de HCl cu concentrația 0,1 normal se amestecă cu un volum de soluție de NaOH 0,2 normal, obținîndu-se în final o soluție cu $\text{pH} = 4$. Determinați volumul soluției de bază consumat.

6.72. Se amestecă 100 ml soluție 0,1 N HCl cu 200 ml soluție 0,05 normal KOH. Să se determine pH -ul soluției rezultate.

6.73. Să se determine procentul de disociere pentru cele două trepte ale acidului oxalic într-o soluție 10^{-2} molar.

$$K_{a_1} = 3,8 \cdot 10^{-2}; \quad K_{a_2} = 5 \cdot 10^{-7}.$$

Rezolvare:

$$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HC}_2\text{O}_4^-; \quad K_{a_1} = \frac{[\text{H}^+][\text{HC}_2\text{O}_4^-]}{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]} = \frac{\alpha_1^2 \cdot C}{1 - \alpha_1} = 3,8 \cdot 10^{-2}.$$

$$\alpha_1 = 0,82; \quad \alpha_1 \% = 82.$$

$\text{HC}_2\text{O}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$; $K_{a_2} = \frac{[\text{H}^+][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{[\text{HC}_2\text{O}_4^-]} = \alpha_2^2 C = 5 \cdot 10^{-7}$, unde C este $[\text{HC}_2\text{O}_4^-]$. Dar valoarea ei se deduce din

$$K_{a_1} = \frac{[\text{HC}_2\text{O}_4^-]^2}{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]}$$

$$[\text{HC}_2\text{O}_4^-] = \sqrt{K_{a_1} \cdot [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]} = 1,95 \cdot 10^{-2};$$

$$\alpha_2 = 0,005; \quad \alpha_2 \% = 0,5.$$

6.74. Să se calculeze procentul de ionizare al CH_3COOH într-o soluție 10^{-1} molar, dacă $p\text{H}$ -ul soluției sării CH_3COONa de concentrație 10^{-1} molar este 8,87.

6.75. Să se determine gradul de disociere al NH_4OH de concentrație 10^{-2} normal, cunoscând că sarea NH_4Cl are $p\text{H} = 5$ pentru o concentrație de 10^{-1} normal.

6.76. Să se determine concentrația molară a unei soluții de NH_4Cl , al cărei grad de hidroliză este $2,35 \cdot 10^{-4}$. $K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

6.77. Se amestecă 1 l soluție HCN 0,1 molar cu 1 l soluție NaOH 0,1 molar. Să se calculeze $p\text{H}$ -ul soluției după amestecare. $K_{\text{HCN}} = 4 \cdot 10^{-10}$.

6.78. Se amestecă 1 l soluției HCN 0,1 molar cu 1 l soluție 0,3 molar NaOH . Să se calculeze $p\text{H}$ -ul soluției rezultate prin amestecare.

6.79. Se amestecă 1 l soluție HCN 0,3 molar cu 1 l soluție NaOH 0,1 molar. Să se calculeze $p\text{H}$ -ul soluției rezultate.

6.80. 0,1 mol HCl gazos se dizolvă total în 2 l de apă (volum final 2 l). Peste aceasta se adaugă 200 ml soluție NH_4OH de concentrație 1 normal. Să se determine $p\text{H}$ -ul soluției, să se demonstreze formulele utilizate, cunoscând $K_{\text{NH}_4} = 2 \cdot 10^{-5}$.

6.81. Se amestecă 40 ml soluție de HCl de concentrație 0,02 molar cu 10 ml soluție de NaOH de concentrație 0,03 molar.

Determinați concentrația fiecărui ion și $p\text{H}$ -ul soluției rezultate. Care va fi volumul unei soluții de AgNO_3 cu concentrația 10^{-10} m adăugată la soluția de mai sus la care va începe precipitarea? $P_{\text{S}_{\text{AgCl}}} = 1 \cdot 10^{-10}$. Care este solubilitatea precipitatului format?

6.82. Într-o soluție de HCl 0,3 normal saturată cu H_2S , preparată pentru precipitarea ionilor (analitic), se introduce amestecul de săruri de analizat. Determinați concentrația ionilor de Zn^{+2} în $\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ necesară pentru a putea fi identificați. Se cunoaște $K_1 = 10^{-7}$ și $K_2 = 1,3 \cdot 10^{-13}$ pentru H_2S și $P_{\text{SZnS}} = 2,5 \cdot 10^{-22}$.

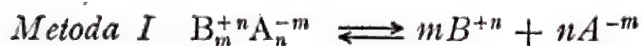
*6.83. 0,1 moli AgBr și 0,5 moli de AgCl se introduc în apă obținându-se o soluție cu volumul de 1 litru. Să se calculeze ce cantități din cele două săruri vor fi dizolvate în apă, cunoscându-se $P_{\text{S}_{\text{AgBr}}} = 5 \cdot 10^{-13}$, $P_{\text{S}_{\text{AgCl}}} = 1 \cdot 10^{-10}$.

6.84. În băile de fixare a peliculelor de film există ioni de Ag^+ , care se recuperează dintr-o soluție de concentrație 10^{-3} molar. Să se determine concentrația ionilor de Cl^- , necesară a fi introdusă pentru a avea loc recuperarea

lor prin precipitare. Care va trebui să fie concentrația ionilor de Cl^- pentru ca 99,9% din argint să fie precipitat? $P_{\text{SAgCl}} = 1 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2 \cdot \text{l}^{-2}$.

6.85. Să se determine formula de calcul a solubilității pentru un precipitat de forma $\text{B}_m^{+n} \text{A}_n^{-m}$.

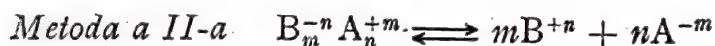
Rezolvare



| | | | |
|--------|-------|------|------|
| I(mol) | 1 | 0 | 0 |
| C(mol) | x | 0 | 0 |
| E(mol) | $1-x$ | mx | nx |

$$K = \frac{[\text{B}^{+n}]^m [\text{A}^{-m}]^n}{[\text{B}_m^{+n} \text{A}_n^{-m}]}; \quad P_s = [\text{B}^{+n}]^m [\text{A}^{-m}]^n,$$

solubilitatea este tocmai x , deci $P_s = (mS)^m (nS)^n$; $S = \sqrt[m+n]{\frac{P_s}{m^m \cdot n^n}}$.



$$P_s = [\text{B}^{-n}]^m [\text{A}^{+m}]^n = [mS]^m \cdot [nS]^n; \quad S = \sqrt[m+n]{\frac{P_s}{m^m \cdot n^n}}.$$

*6.86. Să se compare acțiunea unui acid tare (ex. HCl) asupra precipitatelor de AgCl și Ag_2CO_3 .

$P_{\text{SAgCl}} = 1 \cdot 10^{-10}$; $P_{\text{SAg}_2\text{CO}_3} = 8,2 \cdot 10^{-12}$. Pentru H_2CO_3 ; $K_1 = 4,2 \cdot 10^{-7}$ și $K_2 = 4,8 \cdot 10^{-11}$.

Rezolvare:

Un acid tare nu poate influența Cl (bază f. slabă). Invers pentru ionii carbonați $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$; $\text{HCO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$; $\text{Ag}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons 2\text{Ag}^+ + \text{CO}_3^{2-} (K = P_s)$. Însumând: $\text{Ag}_2\text{CO}_3 + 2\text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons 2\text{Ag}^+ + \text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$.

$$K = \frac{[\text{Ag}^+]^2 [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2} = \frac{P_s}{K_1 \cdot K_2} = 4,06 \cdot 10^5. \text{ Întreaga cantitate de carbonat va fi dizolvată.}$$

*6.87. Considerînd o soluție în care există ioni de Fe^{+2} și Zn^{+2} , de concentrație 0,01 molar, prin care se trece un curent de H_2S pînă cînd soluția devine saturată în H_2S (concentrația soluției saturate de H_2S este 10^{-1} molar).

a) În ce domeniu de $p\text{H}$ trebuie să ne situăm pentru ca nici una din sulfuri să nu precipite?

b) În ce domeniu de $p\text{H}$ trebuie să ne situăm pentru a separa Zn^{+2} ? $P_{\text{SFeS}} = 4 \cdot 10^{-10}$; $P_{\text{SZnS}} = 2,5 \cdot 10^{-22}$; Pentru H_2S ; $K_1 = 1,0 \cdot 10^{-7}$; $K_2 = 1,3 \cdot 10^{-13}$.

Rezolvare:

$$a) [S^{2-}] = 4 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}; [S^{2-}] = \frac{K_1 \cdot K_2 [H_2S]}{[H_3O^+]^2} = \frac{1,3 \cdot 10^{-21}}{[H_3O^+]^2}. \text{ Pentru}$$
$$\text{a nu precipita: } \frac{1,3 \cdot 10^{-21} \cdot 10^{-2}}{[H_3O^+]^2} \leq 4 \cdot 10^{-10}; [H_3O^+] \geq 1,8 \cdot 10^{-7}; pH \leq 6,74.$$

Asemănător pentru Zn^{+2} . $[H_3O^+] \geq 2,2 \cdot 10^{-2} \cdot pH \leq 1,64$.

Dacă pH -ul soluției este mai mic decât 1,64 nu are loc precipitarea.

b) Pentru a separa cei doi ioni $1,64 \leq pH \leq 6,74$. Precipită Zn^{+2} .
 $Zn^{+2} + H_2S + 2H_2O \rightleftharpoons ZnS + 2H_3O^+$. Apar ionii H_3O^+ ceea ce va face ca pH -ul să scadă sub valoarea de 1,64. Se folosește soluția tampon pentru ca să nu se lucreze în imediata vecinătate a valorii pH -ului de 1,64.

6.88. Să se justifice metoda Mohr de dozare a halogenurilor (ex. Cl^-) cu azotat de argint în prezența ionilor cromat (CrO_4^{2-}) de culoare galbenă.

Rezolvare:

Apare precipitatul alb de $AgCl$, sfârșitul titrării coincide cu apariția colorației roșii de Ag_2CrO_4 .

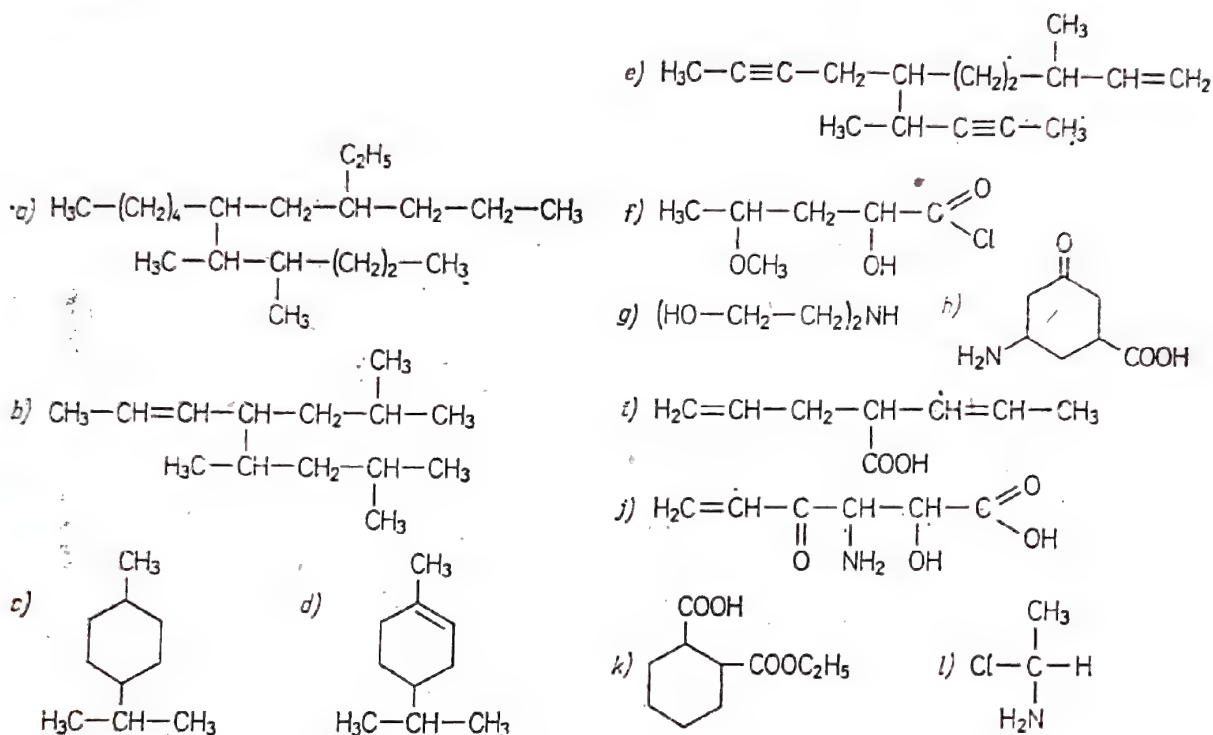
$$P_{SAgCl} = 1 \cdot 10^{-10}; P_{SAg_2CrO_4} = 2 \cdot 10^{-12}; [Ag^+]^2 [CrO_4^{2-}] = 2 \cdot 10^{-12};$$

$$[Ag^+] [Cl^-] = 10^{-10}; \frac{[Cl^-]^2}{[CrO_4^{2-}]} = \frac{1}{2} \cdot 10^{-8}; [Cl^-] = 0,7 \cdot 10^{-4} \sqrt{[CrO_4^{2-}]} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}.$$

$[Cl^-]$ arată că au o valoare foarte mică. În momentul apariției precipitatului roșu de Ag_2CrO_4 ionii Cl^- practic au dispărut din soluție.

7. RELAȚII ÎNTRE STRUCTURA ȘI REACTIVITATEA COMPUȘILOR ORGANICI

7.1. Să se stabilească nomenclatura corectă pentru următorii compuși chimici:



7.2. Să se scrie formulele următorilor compuși:

- sec-Butil-neopentil-acetilena;
- 4-Fenoxi, 1,3-hexadien-5-ina;
- 2-Amino-4 -ciano-1-butena;
- 1,4-Diclor-1,3 -butadiena (Z-E);
- 4-formil ciclohexena;
- 3-Di-(1', 3'' ciclohexen-il) propena;
- 4-Hidroxi-4'-N-metilamina-difenil;
- p, p' diclor , difenil-triclorețan;
- N-Izopropil-etilenamina.

7.3. Scrieți formulele următorilor compuși și atribuiți-le denumirea corectă IUPAC:

- 5-Neopentil-2-metil-pentan;
- 2,2 Diterțpentil-pentan;
- 3,5-Hexadien-1-ina;
- Vinil, benzil eter;
- Aldehida 2-carboxihexahidro-benzoică;
- Trimetilcarbinol;
- o-Dimetil-p-aminofenol.

7.4. Prin combustia unei hidrocarburi X se obțin 4,4 g CO₂ și 2,7 g apă. Să se determine:

- formula brută și formula moleculară a hidrocarburi;
- starea de hibridizare a atomilor de carbon și formula structurală.

7.5. Determinați formula procentuală și structurală a hidrocarburi X, ce prezintă numai atomi de carbon terțiari în moleculă, iar prin hidrogenare poate forma doi izomeri de conformație V₁ și V₂.

a) Scrieți ecuația reacției chimice prin care hidrocarbura X ($\rho = 0,8$ kg/dm³) se obține din altă hidrocarbura Y, ce conține tot numai atomi de carbon terțiari.

b) Specificați starea de hibridizare precum și numărul de oxidare (N.O.) al atomilor de carbon din hidrocarburi X, Y, V₁.

7.6. Într-o hidrocarbura raportul între numărul atomilor H:C, este 2,4 și densitatea vaporilor de hidrocarbura în raport cu aerul, $d = 2,49$. Să se aranjeze toți izomerii hidrocarburi în ordinea creșterii punctelor de fierbere.

Să se specifice ce izomer prin clorurare radicalică formează un singur derivat monoclorurat.

7.7. Se barbotează 3,36 cm³ (c.n.) dintr-o alchenă în soluție de brom. Dacă s-au format 32,4 mg produs de adiție, să se afle:

- formula moleculară a alchenei;
- formula structurală și tipul atomilor de carbon, dacă compusul format este doar un recemic. Scrieți și denumiți cei doi izomeri;
- explicați cu ajutorul efectelor electronice adiția HCl la această hidrocarbura.

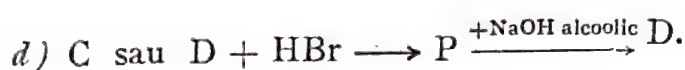
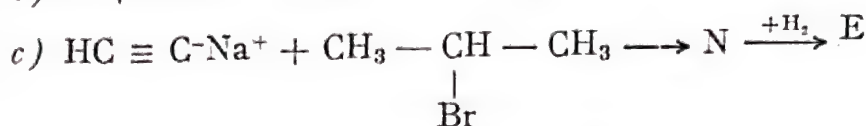
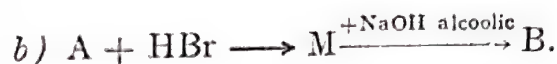
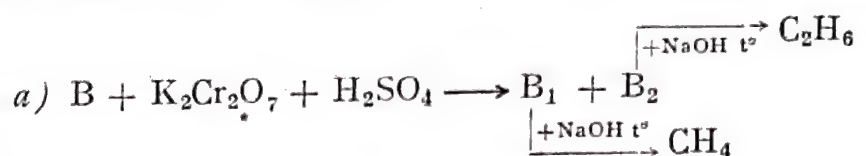
7.8. Într-un amestec gazos format dintr-o alchenă și o alchină cu același număr de atomi de carbon, raportul presiunilor parțiale $\frac{p_2}{p_1} = 1,5$. Dacă amestecul are densitatea în raport cu hidrogenul $d_H = 20,4$, determinați formulele structurale ale hidrocarburi. Scrieți ecuația reacției chimice prin care se identifică alchina din amestec.

7.9. Reacționează catalitic patru volume amestec de hidrocarbura și hidrogen rezultând două volume amestec de gaze, ce nu decolorează soluția de brom. Cunoscând că hidrocarbura nu dă reacția Tollens, dar un izomer al său manifestă această proprietate, iar pentru arderea amestecului final sînt necesare 42,5 volume aer (20% O₂) determinați hidrocarbura și izomerii săi.

7.10. Alchena A adiționînd brom formează un compus B ce conține cu 10,582% mai puțin hidrogen decît alchena A. Dacă compusului B îi corespund structuri mezoforme, determinați hidrocarbura și izomerii săi. Atribuiți valorile $pK_a = 17$ și $pK_a = 19$, compușilor M₁ și M₂ ce se formează prin adiția catalitică a apei la izomerii hidrocarburi.

7.11. Reacționînd cu apă de brom cantitativ, 0,3 moli de hidrocarbura formează 120,6 g produs de reacție. Aceeași cantitate de hidrocarbura arde cu 285,6 l aer (20% O₂). Să se determine hidrocarbura și izomerii spațiali stabili ai hidrocarburi.

7.12. Determinați formula structurală a 5 hidrocarburi izomere A...E pentru care s-au efectuat transformările cuprinse în schema:



7.13. Analiza elementară a unei hidrocarburi arată o compoziție de 92,3% carbon și 7,7% hidrogen. Masa moleculară se stabilește cunoscând: punctul de topire $T = 278,5 \text{ K}$, entalpia latentă de topire $\Delta H_t = 9831,36 \text{ J/mol}$ și constanta crioscopică $E_t = 5,12^\circ$. Scrieți ecuația reacției dintre hidrocarbură și clorură de propil explicând mecanismul de reacție.

$$\text{Indicație: } E_t = \frac{RT_t^2 M}{1000 \cdot \Delta H_t} \text{ și se calculează } M$$

7.14. Un omolog disubstituit al benzenului conține 10,8108% hidrogen și patru atomi de C primari, iar la bromurarea catalitică formează un singur derivat monobromurat.

Determinați produșii obținuți la oxidarea acestei hidrocarburi.

Indicație: Grupele voluminoase împiedică orientarea în *orto*.

7.15. O hidrocarbură aromatică mononucleară prin clorurare catalitică formează un singur derivat monoclorurat.

Prin analiza elementară cantitativă a unei probe de 1,545 g produs clorurat s-au obținut 1,435 g precipitat alb. Determinați hidrocarbura.

7.16. Se hidrogenează electrochimic 4,2 kg nitroderivat Y, consumându-se 400 F la un randament de curent de $\eta = 0,75$. Știind că formula nitroderivatului are cifra de deficit de hidrogen (cifra de nesaturare) egală cu $4+x$, și că la clorurarea catalitică a lui Y se formează un singur derivat monoclorurat, să se determine compusul Y.

Explicați cu ajutorul efectelor electronice care dintre cele două procese, nitrarea sau alchilarea hidrocarburilor aromatice, va conduce la un procent mai mare de derivat disubstituit.

7.17. a) Să se determine formula structurală a hidrocarburi aromatice, care oxidată cu permanganat de potasiu la cald, formează un singur compus organic cu formula $C_8H_4O_3$.

b) Ce compuși rezultă prin nitrarea hidrocarburi?

c) În ce raport molar se vor găsi produșii obținuți la ozonoliza hidrocarburi?

7.18. Un compus organic lichid X are densitatea vaporilor în raport cu azotul egală cu 3,79. O probă de 2,12 g din acest compus se supune combustiei rezultând 1,8 g apă și 7,04 g CO_2 . Prin oxidare la cald a compusului X cu

amestec de $K_2Cr_2O_7$ și H_2SO_4 se obține compusul Y solubil în $NaHCO_3$. O probă de 1,66 g compus Y se titrează cu 200 ml soluție 0,1 n NaOH.

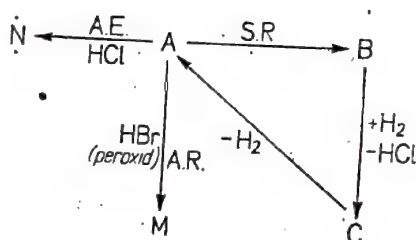
Prin încălzirea compusului Y se formează compusul Z, care condensat cu fenolul în prezența H_2SO_4 duce la sinteza indicatorului T.

Determinați substanțele notate cu litere. Arătați structura și culoarea indicatorului T în mediul acid și bazic.

7.19. Un derivat monohalogenat ce prezintă izomerie geometrică, prin hidroliza bazică urmată de oxidare blândă formează acidul butanoic. Determinați derivatul halogenat și explicați reactivitatea acestuia cu ajutorul efectelor electronice.

7.20. Amestecul a doi derivați iodurați formează în reacția Würtz un amestec de gaze ce conține în volume 40 % butan, 40 % etan, 20 % propan. Determinați compoziția masică a amestecului și explicați reactivitatea acestor derivați.

7.21. Se dă schema:



Să se determine:

- substanțele notate cu litere, dacă B este izomerul cel mai reactiv al derivatului halogenat monoclorurat ce conține 47,05 % Cl;
- toți izomerii substanței B;
- ordonarea izomerilor aciclici ai substanței B în ordinea creșterii reactivității;
- mecanismul reacției de obținere a compusului N.

7.22. Ce produși se obțin prin adiția HCl la compușii:

- stiren;
- clorură de alil;
- propenă;
- 1-clorpropenă;
- propină (2 etape).

7.23. Ce produși se obțin în reacția de eliminare, din derivații halogenați de mai jos:

- 1-clorbutan;
- 2-clorbutan;
- clorură de terțbutil;
- 2-clorpropenă.

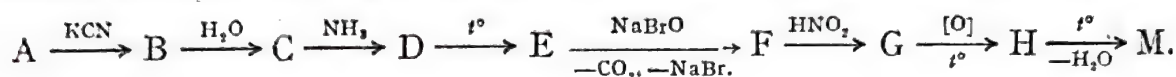
7.24. Prin analiză polarimetrică se determină că derivatul monohalogenat ce conține 38,378 % clor are $[\alpha]$ pozitiv. Prin tratare cu soluție bazică, compusul obținut are pentru $[\alpha]$ o valoare negativă. Dacă pentru formula moleculară a derivatului halogenat cifra de nesaturare este zero, să se determine formula structurală a derivatului halogenat și să se explice valorile rotației specifice.

*Scrieți corect mecanismul reacției de hidroliză ținând cont de inversia configurației.

7.25. La clorurarea catalitică a toluenului se neutralizează acidul clorhidric cu 420 kg soluție de NaOH 40 %. Știind că cei 3 derivați monohalogenati obținuți se găsesc în proporție de masă 8:5:1, determinați cantitatea de toluen clorurat. Explicați pe baza efectelor electronice ce derivat s-a obținut în cantitatea cea mai mare.

7.26. Un derivat monobromurat A are formula moleculară $C_xH_{x+1}Br$. O probă de 1,85 g compus A dă la analiza elementară a halogenului 1,88 g precipitat.

- a) Indicați formula structurală a compusului A și a izomerilor săi.
b) Stabiliți formulele structurale ale substanțelor notate cu litere din schema de mai jos, dacă substanța M are formula moleculară $C_xH_{x-1}O_3$.



7.27. O probă de 3,7 g monoalcool se supune arderii. Amestecul de gaze este trecut printr-un vas cu soluție de H_2SO_4 și se constată o creștere a masei vasului cu 4,5 g. Restul de gaze se trece prin soluție de potasă caustică și masa acestuia crește cu 8,8 g.

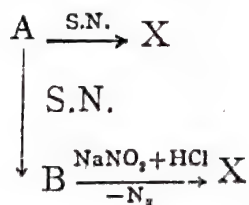
- a) Stabiliți formula structurală pentru acest alcool, dacă o probă de alcool dă la analiza polarimetrică un unghi de rotație de $+\alpha^\circ$.
b) Scrieți toți izomerii alcoolului, specificând compusul cu punctul de fierbere cel mai scăzut.

7.28. Formula moleculară a unui monoalcool arată că raportul numărului atomilor este: $\frac{H}{C} = 2,5$ și $\frac{C}{O} = 4$. Să se stabilească formula structurală pentru alcoolul ce dă foarte ușor reacție cu $HCl + ZnCl_2$. (reactiv Lucas). Explicați ordinea alchenelor, pentru care viteza de hidratare în prezența acizilor crește, considerând că doi alcooli se prepară prin această metodă.

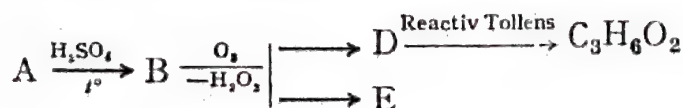
7.29. Dacă reacționează cu sodiu metalic 2,875 cm³ alcool monohidroxilic saturat ($\rho = 0,8$ kg/dm³) se degajă 0,56 l gaz (c.n.). Determinați formula structurală a alcoolului și explicați valoarea $pK_a = 17$ pentru acest compus, comparativ cu acidul cu același număr de atomi de carbon.

Arătați căile de transformare a compusului în omologul superior.

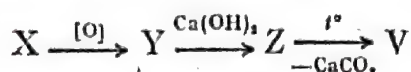
7.30. Un derivat monohidroxilic al unei hidrocarburi aromatice mononucleare X conține 14,81 % oxigen și nu se dizolvă în soluție de NaOH. Determinați substanțele notate cu litere din schema:



7.31. Determinați formula structurală a compusului A ce reacționează cu sodiu metalic, dar nu se oxidează cu soluție acidă de dicromat de potasiu, știind că D și E sînt izomeri de poziție.

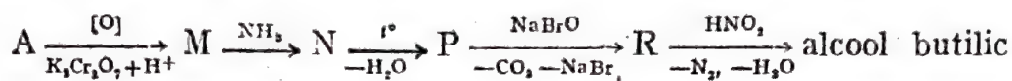


7.32. Analiza elementară dă pentru compusul X următoarea compoziție procentuală: 27,118% oxigen, 61,016% carbon și 11,864% hidrogen. Analiza funcțională stabilește că pentru a se obține 2,24 l (c.n.) hidrogen reacționează 0,1 moli compus X cu sodiu metalic. Determinați formula structurală a compusului X, dacă compusul V este ciclopentanona.



Arătați ce izomer al compusului X poate forma alcoolăți cu $Cu(OH)_2$.

7.33. În fuzelul obținut la fermentația alcoolică se găsesc 2 compuși izomeri A, B, ce reacționează cu sodiu metalic. Identificați cei doi compuși pe baza proprietăților.



7.34. Să se determine formula structurală a doi monoalcooli X și Y știind că:

- cifra de nesaturare N.E. = 0;
- la deshidratarea lor se obțin în condiții standard alchene gazoase;
- prin dehidrogenare se obțin compuși din aceeași clasă ce dau reacția bisulfitei ($NaHSO_3$), dar nu reacționează cu reactivul Fehling;
- numai compusul Y prezintă activitate optică.

7.35. Se dizolvă 0,5 g substanță X în 100 g benzen și soluția obținută are punctul de fierbere 353,1383 K, comparativ cu 353 K (T_f a benzenului pur). $\Delta T_f = E_f \cdot \frac{m}{M}$.

Dacă creșterea molală a punctului de fierbere a benzenului $E_f = 2,6^\circ$ și substanța X dă o colorație roșie-violet cu soluția de $FeCl_3$, stabiliți formula de structură a compusului X.

Explicați valoarea $pK_a = 10$ pentru această substanță.

7.36. Pe baza efectelor electronice explicați:

- de ce fenolul în reacția de bromurare în solvenți nepolari (CS_2) formează numai monobromfenoli, iar la bromurarea în soluție apoasă se formează cu viteză de reacție mare tribromfenolul?
- reacțiile de eterificare și esterificare se realizează indirect folosind fenoxizi;
- cuplarea fenolilor cu săruri de diazoniu se face la pH bazic;
- separarea unui amestec de fenol și acid benzoic.

7.37. Ordonăți următorii compuși fenolici în ordinea creșterii caracterului acid:

o-crezol, *m*-aminofenol, *p*-aminofenol, *p*-nitrofenol, *m*-nitrofenol, 2,4,6-trinitrofenol.

Care va fi ordinea creșterii reactivității pentru reacțiile în nucleu ale acestor compuși?

Indicație: În poziția *meta*, efectul *E* nu se manifestă.

7.38. În două baloane cotate de 250 cm³ se introduc respectiv 2,9 g fenolat de natriu și 6,275 g picrat de natriu. Determinați pH-ul celor două soluții. $Ka_1 = 1,7 \cdot 10^{-10}$; $Ka_2 = 1,6 \cdot 10^{-1}$.

7.39. Arătați cum se poate sintetiza eterul ce conține 15,686 % oxigen din alcoolul terț-butilic și alt alcool monohidroxilic saturat cunoscând că alcoolii terțiari suferă deshidratarea la alchene în prezența acizilor. Denumiți corect acest compus.

7.40. Determinați formula structurală și izomerii compusului cu formula moleculară C₆H₆O₂, pentru care analiza funcțională a stabilit:

- este un reducător energetic, reducând soluția Tollens;
- cu hidroxidul de Pb formează o sare insolubilă.

Indicație: Reacția b) este analoagă cu formarea gliceratului de Cu.

*7.41. O substanță organică X optic-activă cu formula C₅H₁₀O₃ reacționează ușor cu HCl rezultând o substanță cu formula C₅H₉ClO₂.

Substanța X se dizolvă în carbonat acid de Na, dar nu reacționează cu soluție acidă de dicromat de potasiu.

- Identificați substanța X.
- Explicați dacă compusul X' obținut prin deshidratarea substanței X prezintă izomerie Z — E.

c) Determinați izomerul V ce prezintă mezoizomeri. Scrieți ecuația reacției prin care izomerul V se transformă în substanța W ce are un atom de carbon asimetric în plus. Cîți enantiomeri prezintă substanța W?

- Aranjați compușii X, X', V în ordinea creșterii acidității.

7.42. Dacă se tratează cu acid azotos 4,075 g clorhidrat de amină alifatică saturată X se degajă 1,12 l (c.n.) gaz. Să se stabilească:

- formula structurală a aminei X;
- comparați bazicitatea acestei amine cu bazicitatea amoniacului, aminei secundare și aminei terțiare, ce conțin același radical;
- căile de obținere a omologului superior și inferior, pornind de la alcoolul cu același număr de atomi de carbon ca și amina.

7.43. Prin tratarea soluției unei sări cuaternare de amoniu cu oxid umed de argint (AgOH) se formează o soluție cu pH puternic bazic și 2,35 g precipitat galben, insolubil în soluție de amoniac. Dacă la reacție au participat 2,01 g sare cuaternară de amoniu, să se stabilească:

- formula structurală a sării cuaternare de amoniu;
- reacția de descompunere la 373 K, dacă unul din cei doi produși este monoalcoolul ce conține 50 % oxigen.

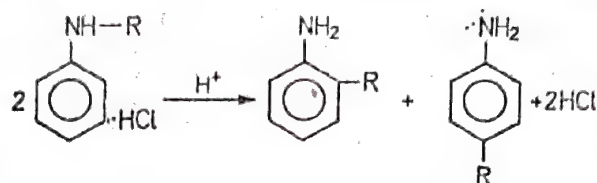
*7.44. Prin reacția Zerevitinov sînt puși în evidență atomii de hidrogen activ din moleculele de alcooli sau amine. O amină X are formula C₄H₁₂N₂; prin tratarea a 1,1 g din compusul X cu iodură de metilmagneziu se formează 0,56 l metan. Să se determine formula structurală a aminei X, dacă prin cristalizare se separă două fracțiuni, una din ele fiind compusă din doi stereoizomeri optic activi și cealaltă conține un mezoizomer.

7.45. La tratarea a 5,74 g clorhidrat al unei amine X cu acid azotos se degajă 0,896 l gaz (c.n.).

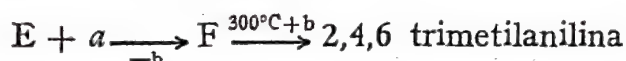
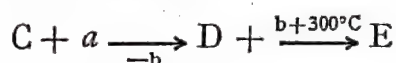
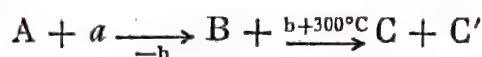
Să se determine amina, știind că unul din izomerii săi Y prin diazotare și cuplare formează compusul orto, meta-prim dimetil, para-prim amino-

azobenzen. Stabiliți ce produși se obțin la bromurarea clorhidratului izomerului aromatic *Z* cu caracterul cel mai bazic.

7.46. Aminele aromatice alchilate se obțin industrial printr-o reacție de transpoziție, încălzind la 300°C clorhidratul unei amine alchilate la azot:



Determinați compuşii notați cu litere din schema de mai jos, dacă $a = \text{CH}_3\text{Cl}$ și $b = \text{HCl}$.



7.47. Aranjați următorii compuşii în ordinea creșterii caracterului bazic:

anilina, *p*-nitroanilina, *o*-fenilendiamina, *m*-fenilendiamina. Arătați cum se poate obține compusul cu caracterul cel mai bazic, având ca materie primă organică benzen.

7.48. O substanță A tratată cu CH_3MgI formează un compus B, ce prin hidroliză conduce la substanța C. Prin deshidratarea substanței C rezultă compusul D, care supus oxidării formează un amestec echimolar de acetonă și acid E. Dacă 6 g acid E reacționează cu 4 g NaOH să se determine substanțele notate cu litere știind că substanța A este un bun dizolvant al hidrocarburilor aromatice.

*7.49. O substanță organică A are un conținut de 8,571% hidrogen, restul fiind carbon și oxigen. Dacă se tratează substanța inițială cu apă de brom se obține un compus B, ce are densitatea relativă a vaporilor săi față de aer $d = 7,9585$. Prin reducere cu hidrogen substanța inițială formează compusul D ce conține 13,513% hidrogen.

Determinați formula structurală a compusului A.

Fiind considerat un produs de chimizare al metanului, indicați metoda de sinteză a compusului A, folosind câte o reacție AE și AN.

7.50. Se hidrolizează ozonida unei alchene A și rezultă două substanțe monocarbonilice saturate izomere B și D ce conțin 27,586% oxigen. Determinați:

- substanțele notate cu litere;
- reactivitatea celor doi compuşii B și D în reacții de adiție nucleofilă;
- căile de transformare $\text{B} \rightarrow \text{D}$ și $\text{D} \rightarrow \text{B}$.

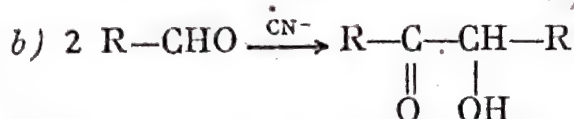
7.51. O cantitate de 6 moli de alcool A este supusă unei arderi incomplete și rezultă un amestec de oxid și dioxid de carbon. Dacă se adaugă amestecului de oxizi 7,5 moli aer se realizează conversia integrală a oxidului de carbon în dioxid, rezultând un nou amestec ce conține 12 moli de gaz. Prin oxidarea catalitică a alcoolului A se obține un compus carbonilic B. Determinați substanțele notate cu litere specificând un compus carbonilic mai

reactiv decât B, folosit la prepararea D.D.T. (Oxigenul se consumă integral la ardere.)

7.52. În cuptorul cu arc electric s-au introdus 2000 m³ metan pur măsurat în condiții normale și gazele ce părăsesc cuptorul conțin în procente volumice: 13 % C₂H₂, 27 % CH₄ netransformat și 60 % hidrogen.

Determinați cantitatea de butanol ce se obține din acetilena obținută. Scrieți mecanismul reacției de condensare.

7.53. Compusul carbonilic R—CHO reacționează cu o soluție concentrată de hidrogenosulfid de sodiu și se formează un compus cristalizat, a cărui masă molară este cu 98,1132 % mai mare ca masa compusului inițial. Determinați formula structurală a substanței R—CHO dacă participă la reacțiile:



Indicație: Aceste reacții sînt specifice doar aldelidelor aromatice și aldehidei formice.

7.54. Așezați următorii compuși în ordinea creșterii reactivității în reacțiile de adiție nucleofilă: acetonă, cloral, aldehydă formică, aldehydă benzoică, benzofenonă.

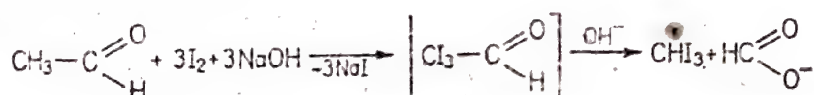
Arătați care din acești compuși poate participa la reacții de polimerizare.

7.55. Se consideră următorii compuși carbonilici: aldehydă benzoică, aldehydă propionică, acetonă.

a) Scrieți toți produșii de tip aldolic ce pot fi obținuți din acești trei compuși.

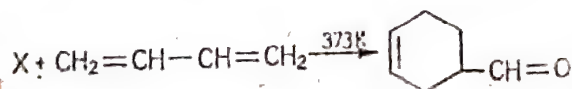
b) Scrieți cinci produși crotonici ce se pot obține.

7.56. O metodă analitică pentru recunoașterea grupelor CH₃CO — și CH₃CHO într-o moleculă organică este reacția iodoformului, compus galben cristalin cu miros specific.



Arătați cum se poate obține iodoformul din acetonă. Explicați pe baza efectelor electronice reactivitatea celor două cetone precum și tendința pronunțată de rupere a legăturii C—C.

7.57. O substanță organică X are formula moleculară C₃H₄O. Prin hidrogenare energetică formează compusul Y (C₃H₈O) ce reacționează cu sodiu metalic, iar prin oxidare cu Ag₂O rezultă compusul Z (C₃H₄O₂). Dacă substanța X participă la reacția:



determinați formulele structurale ale substanțelor notate cu litere și explicați mecanismul reacției compusului X cu HCl.

7.58. Soluția apoasă a unei substanțe A cu masa moleculară 102 este optic activă. Substanța A este solubilă în soluție apoasă de NaHCO_3 . Determinați formula structurală a compusului A, dacă pentru arderea a 0,5 moli compus sînt necesari 364 l aer (20 % O_2). (Substanța A conține 2 atomi de oxigen.)

*7.59. Compusul A reacționînd cu reactivul Tollens dă compusul B ($\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$), iar la oxidare energetică dă substanța D ($\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_6$) solubilă în soluție de carbonat acid de sodiu. Clorurarea catalitică a lui D conduce la un singur derivat clorurat $\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_6\text{Cl}$. Determinați formula structurală a compusului A știind că nu reacționează cu reactivul Fehling.

7.60. Un acid monocarboxilic saturat conține 6,66 % hidrogen. Comparați aciditatea acestuia cu a omologului superior și inferior. Aranjați în ordinea creșterii reactivității, derivații funcționali studiați ai acestui acid.

7.61. Scrieți cîte doi izomeri din fiecare tip studiat pentru acidul monocarboxilic nesaturat ce conține 8 % hidrogen.

7.62. Pentru un acid dicarboxilic ce conține 49,23 % oxigen se determină nesaturarea echivalentă $\text{N.E} = 3$. Determinați formula structurală și cei 3 stereoizomeri, dacă substanța nu decolorează apa de brom.

7.63. Într-o eprubetă se tratează un anumit volum dintr-un acid monocarboxilic X cu acid sulfuric concentrat și se încălzește. Se degajă un gaz care aprins arde cu o flacără albastră. Stabiliți formula structurală a acidului și caracterul chimic al acestuia determinat de valoarea + 2 a numărului de oxidare pentru atomul de carbon carboxilic. Arătați procedeul industrial de obținere a substanței X din CH_4 .

7.64. O probă de 1,5 g acid monocarboxilic saturat A se dizolvă în apă formînd 250 cm^3 soluție. Se neutralizează o probă de 10 cm^3 soluție de acid cu 10 cm^3 soluție NaOH 0,1 n.

Determinați acidul. Dacă valoarea exponentului de aciditate este $pK_a = 4,76$, exemplificați prin trei ecuații chimice încadrarea acestuia în clasa acizilor tipici.

7.65. Explicați următoarele valori ale constantei de aciditate

| | $K_a \cdot 10^5$ |
|--|------------------|
| $\text{CH}_3 - \text{COOH}$ | 1,82 |
| $\text{HO} - \text{CH}_2 - \text{COOH}$ | 11,2 |
| $\text{H}_2\text{N} - \text{CH}_2 - \text{COOH}$ | 1,9 |
| $\text{Cl} - \text{CH}_2 - \text{COOH}$ | 155 |
| $\text{Cl}_2\text{CH} - \text{COOH}$ | 120.000 |
| $\text{H}_3\text{C} - \text{CH}_2 - \text{COOH}$ | 1,83 |

7.66. Determinați formula structurală și stereoizomerii acidului cu masa moleculară $M = 148$ și raportul numărului atomilor $\text{Cl} : \text{H} = 1,125$, dacă pentru dozarea a 0,444 g acid s-au consumat 80 cm^3 soluție NaOH 0,1 n. Atribuiți celor doi stereoizomeri valorile: $K_{a1} = 8,65 \cdot 10^{-5}$ și $K_{a2} = 18,2 \cdot 10^{-5}$ și explicați aceste valori.

7.67. Se încălzesc la 490 K 4,15 g amestec de acid ftalic și izoftalic. După deshidratare rezultă 3,97 g amestec de reacție solid. Care este compoziția procentuală masică a amestecului?

Aranjați în ordinea creșterii acidității compușii: acid benzoic, acid ftalic, acid izoftalic.

7.68. Doi acizi monocarboxilici saturați A și B se esterifică cu monoalcooli saturați A' și B' ce conțin același număr de atomi de carbon în moleculă. Din reacția compusului A cu B' rezultă un compus ce conține 10,769% hidrogen și prezintă activitate optică. Esterul obținut din B și A' conține 24,615% oxigen și nu prezintă activitate optică. Determinați formula structurală a substanțelor notate cu litere știind că alcoolul A' este foarte rezistent la oxidarea cu soluția acidă de $K_2Cr_2O_7$. Scrieți mecanismul reacției de esterificare.

7.69. Prin dehidrogenarea unei hidrocarburi X se obține hidrocarbura Y. Reacionând 0,15 moli hidrocarbură Y cu 24 g Br_2 se obțin 30,3 g produs de adiție. Determinați randamentul dehidrogenării, dacă din 55 g hidrocarbură X se obțin 50,4 m³ amestec de gaze. Arătați cum se pot sintetiza compușii:

a) acid trimetilacetic,

b) plexiglas, avînd ca materie primă hidrocarbura Y.

*7.70. Determinați formula structurală a compusului organic A cu formula moleculară $C_{11}H_{10}O_3$ știind că analiza funcțională stabilește:

a) substanța dă reacția iodoformului pozitivă;

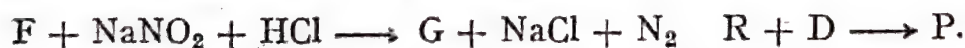
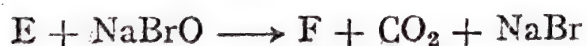
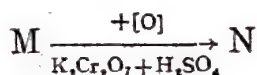
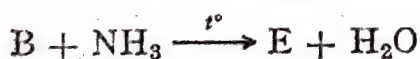
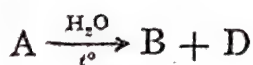
b) reacționează cu fenilhidrazina, dar nu dă reacția Tollens și Fehling;

c) decolorează soluția de brom;

d) prin oxidare la cald formează un compus care prin deshidratare conduce la substanța B cu formula moleculară $C_8H_4O_3$, precum și la substanța C cu formula $C_3H_4O_3$;

e) se dizolvă în soluție de $NaHCO_3$.

*7.71. Determinați substanțele notate cu litere din exercițiul de mai jos știind că substanțele A, B, E, F, G, prezintă activitate optică, iar substanța P este N-acetildimetilamină.



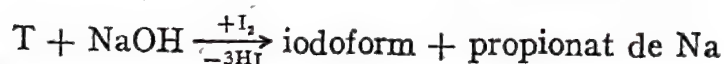
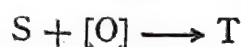
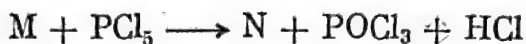
7.72. O substanță A formată din primele trei elemente organogene conține 53,3% oxigen și prin oxidare cu soluție Fehling conduce la substanța B cu 57,14% oxigen.

Presiunea osmotică π la $T = 300$ K a 200 cm³ soluție ce conține 3,6 g substanță A este $2,492 \cdot 10^5$ Nm⁻² ($\pi = C_m RT$).

Să se determine formulele structurale ale celor două substanțe și izomerii optici ai acestora, dacă substanța A are rotația specifică $[\alpha] = 52,5^\circ$.

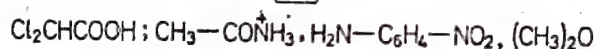
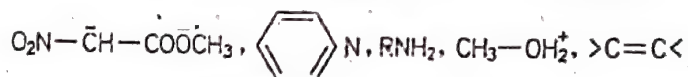
7.73. Arătați șirul de reacții prin care substanța X cu formulă moleculară C_6H_{12} ce conține numai atomi de carbon în starea de hibridizare sp^3 se transformă în acidul benzoil pentanoic.

*7.74. Substanța organică A are formula moleculară $C_9H_{19}ON$ și prezintă activitatea optică:

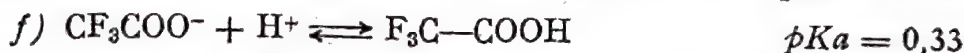
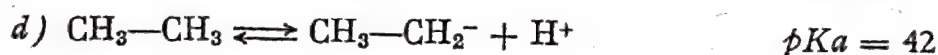
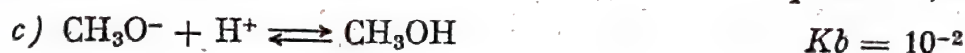


Determinați formulele structurale ale substanțelor notate cu litere știind că D și S, M și R sînt izomeri, dar numai S și R sînt optic activi.

7.75. Să se prezinte perechile conjugate ale următoarelor specii chimice:



7.76. Explicați sensul în care sînt deplasate echilibrele următoare, arătînd cauzele deplasării, urmărind valorile pK_a :



7.77. Explicați pe baza efectelor electronice caracterul acid al următoarelor substanțe punîndu-le în ordine crescătoare a caracterului lor acid:

a) orto-crezol; b) anisol; c) alcool benzilic; d) meta-crezol.

7.78. Se consideră următoarele substanțe cu caracter bazic:

a) metilamină;

f) para-nitroanilină;

b) anilină;

g) dimetilfenilamină;

c) dimetilamină;

h) HO^-

d) para-toluidină;

i) 2,4 dinitroanilină;

e) dietilamină;

j) NH_3 .

Ordonăți-le în sensul creșterii caracterului bazic ținând seama de efectele electronice în moleculele organice de mai sus.

Care din substanțele de mai sus credeți că va avea valoarea pK_a cea mai mică?

7.79. Considerăm că dispunem de 200 ml soluție 0,1 molar de dimetilamină ($K_b = 5 \cdot 10^{-4}$) și 100 ml soluție 0,1 molar NH_3 ($K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$). Să se calculeze în care din cele două soluții vom avea o concentrație mai mare a ionilor de hidroniu.

7.80. Să se calculeze pH -ul unei soluții de fenol ($pK_a = 10$) cu concentrația 10^{-2} molar.

7.81. Într-un pahar se află 10 ml soluție HCN de concentrație 10^{-4} molar ($K_{HCN} = 2,5 \cdot 10^{-5}$). Să se calculeze:

a) pK_a pentru acidul cianhidric;

b) se diluează soluția de mai sus pînă la un volum de 100 ml.

Să se calculeze concentrația ionilor CN^- după diluare.

7.82. Pentru baza $O_2N-\overset{(-)}{CH}-COOCH_3$ valoarea $pK_a \approx 6$.

Să se calculeze valoarea gradului de disociere α al acidului conjugat într-o soluție 10^{-2} molar.

7.83. Care este raportul dintre concentrațiile ionilor de H_3O^+ într-o soluție de HNO_3 0,004 molar și o soluție de CH_3COOH 0,02 molar în care $\alpha_{HNO_3} = 0,966$ și $\alpha_{CH_3COOH} = 0,03$.

Care este valoarea pK_a pentru acidul acetic?

7.84. Știind că constanta de aciditate a acidului benzoic este $6,2 \cdot 10^{-5}$ calculați $[H_3O^+]$ și pH -ul unei soluții apoase conținând 7,2 g benzoat de sodiu la litru.

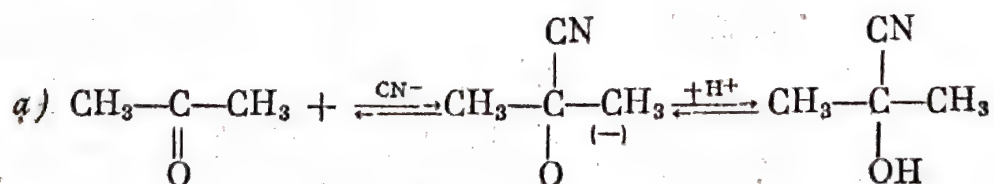
Ce se întâmplă dacă se micșorează cantitatea de sare introdusă?

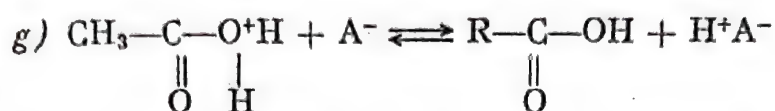
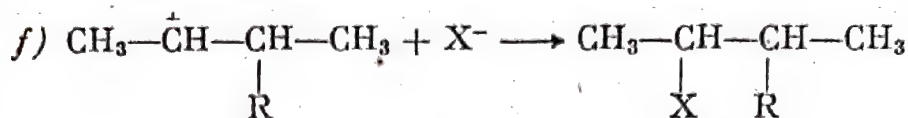
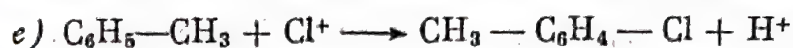
7.85. Considerînd două soluții cu aceeași concentrație, ale unor acizi la care $pK_{a1} > pK_{a2}$ la care din ele concentrația ionilor HO^- este mai mare?

7.86. Precizați care din reactanții de mai jos sînt electrofili și care sînt nucleofili.

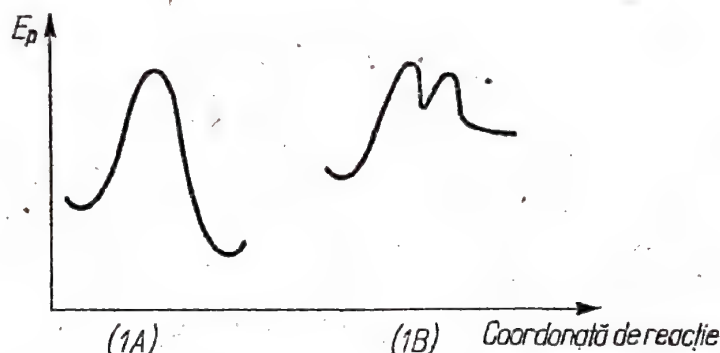
a) $CH_3-O^{(-)}$; b) H_2O ; c) NO_2^+ ; d) Br^+ ; e) R_3N ; f) BF_3 ; g) $R\bar{S}$; h) $AlCl_3$; i) ROH .

7.87. Arătați ce tipuri de reacție reprezintă mecanismele prezentate mai jos:





7.88. Pentru două reacții notate (1) și respectiv (2) au fost constituite diagramele (1A) și (1B). Să se arate ce informații putem avea din desenele de mai jos:



7.89. Se consideră următoarele substanțe (baze sau cu caracter bazic):
 a) etilamină, b) 2,4 dinitroanilină, c) difenilamină, d) anilină, e) dimetilamină, f) *para* nitroanilină, g) N-dimetilanilină.

Valorile pK_a ale acestor substanțe sînt trecute la întîmplare mai jos. Încercați să identificați valorile pK_a pentru fiecare din aceste substanțe: (1) 10,9; (2) 4,6; (3) 10,85; (4) 1; (5) -1; (6) -4,6 (7) 5,1.

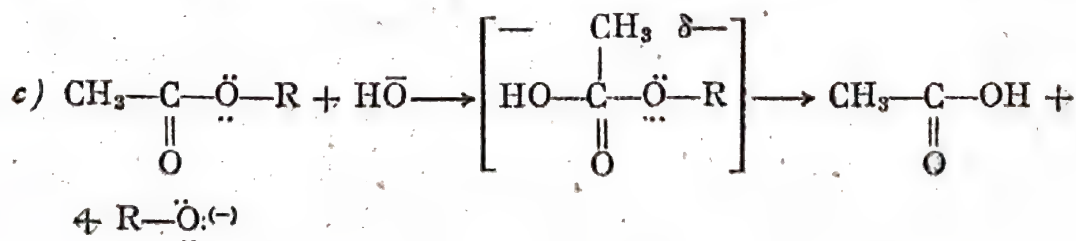
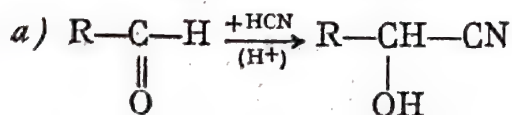
7.90. La care din substanțele de mai jos se poate face o substituție electrofilă mai ușor?

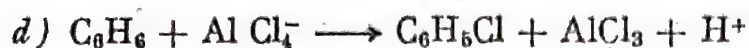
a) anilină; b) N-metilanilină; c) benzen;

d) dimetilamină; e) ciclohexan.

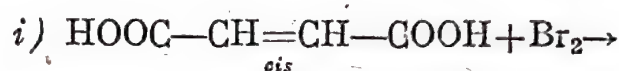
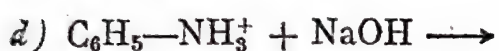
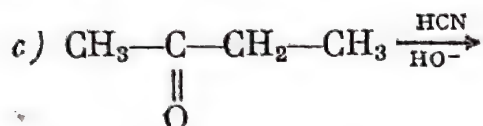
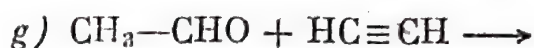
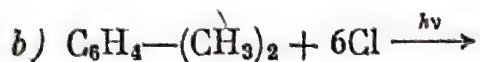
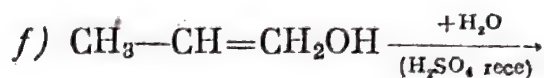
Dar o substituție nucleofilă?

7.91. Arătați, justificînd, care din reacțiile propuse mai jos sînt reale:

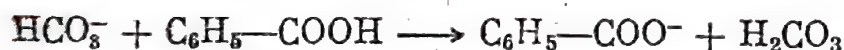




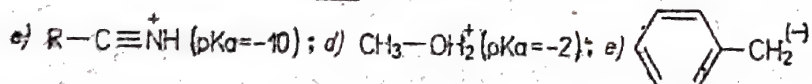
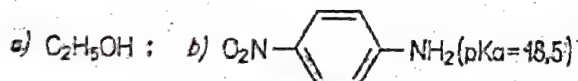
7.92. Indicați produșii de reacție și tipurile reacțiilor care sînt prezentate mai jos. Care reacții nu au loc?



7.93. Precizați dacă sensul reacțiilor de mai jos este corect și indicați ordinea descrescătoare a caracterului acid al celor trei substanțe.



7.94. Prezentați reacțiile pentru compușii de mai jos, în care să evidențiați caracterul de acizi sau baze al acestora; care pot fi considerate amfotili?



8. REACȚII ALE COMPUȘILOR ORGANICI ȘI APLICAȚIILE LOR TEHNOLOGICE

8.1. REACȚIA DE HALOGENARE

8.1.1. Din reacția etenei cu clorul pe lângă 1,2-diclorețan se mai formează și 1,2,2-triclorețan la temperaturi de peste 80°C. Considerînd că într-o instalație de clorurare a etenei se obțin 1 000 kg de amestec, care conține în procente de masă 90 % 1,2-diclorețan și 10 % 1,2,2-triclorețan, să se calculeze:

- masa de etenă intrată în reacție;
- masa de acid clorhidric rezultat;
- randamentul în diclorețan.

8.1.2. Pentru obținerea clorurii de vinil, prin aditia acidului clorhidric la acetilenă, în prezența unui catalizator de clorură de mercur depusă pe cărbune activ sau pe silicagel, se lucrează cu un raport molar acetilenă: acid clorhidric de 1 : 1,1.

Considerînd că randamentul este de 96 % să se calculeze:

- excesul de acid clorhidric în procente de volum;
- volumele de acetilenă și acid clorhidric gazos la 27°C și 1 atm, necesare obținerii unei tone de clorură de vinil;
- masa unei soluții de hidroxid de sodiu cu concentrația de 10 %, necesară neutralizării acidului clorhidric rămas în exces, la fabricarea unei tone de clorură de vinil.

8.1.3. Într-o instalație de clorurare a metanului în fază gazoasă se lucrează cu un raport molar metan: clor de 5 : 1 și se obține un amestec de CH_3Cl : CH_2Cl_2 : CHCl_3 : CCl_4 într-un raport molar de 5 : 3 : 1,5 : 0,5.

Să se calculeze:

- volumele de metan și clor, în condiții normale, necesare pentru a obține 1 kmol de clorură de metil;
- masa de hidroxid de sodiu de concentrație 10 %, necesar neutralizării acidului clorhidric format în reacțiile de halogenare, atunci cînd se obține un kmol de clorură de metil.

8.1.4. Una din variantele metodei de determinare a compușilor nesaturați prin aditie de halogeni folosește o soluție de bromură-bromat. Bromul necesar aditiei la dubla legătură carbon-carbon este pus în libertate prin tratarea soluției de bromură de potasiu-bromat de potasiu cu acid sulfuric. Practic se lucrează cu un exces de soluție bromură-bromat, după care se adaugă o soluție de iodură de potasiu, pentru ca bromul în exces să pună în libertate o cantitate echivalentă de iod (mai puțin volatil), care se titrează cu o soluție de tiosulfat de sodiu.

Într-o analiză a unui amestec de decan-decenă, la o probă cu masa de 1 g s-au adăugat 120 ml soluție bromură-bromat 0,1 N, acid sulfuric 10% și după agitare o soluție de iodură de potasiu 20%. Iodul pus în libertate a fost titrat cu 20 ml soluție tiosulfat de sodiu 0,1 N.

Se cere:

- să se scrie ecuațiile reacțiilor chimice care au loc;
- să se calculeze masele de bromură de potasiu și bromat de potasiu necesare preparării unui litru de soluție 0,1 N;
- să se calculeze concentrația în procente de masă a decenei din proba analizată.

Indicație: echivalentul bromatului de potasiu se calculează prin împărțirea masei moleculare la șase (explicați-vă totuși de ce se împarte la șase).

8.1.5. Într-o instalație de clorurare termică a metanului, în care se lucrează cu un raport molar metan: clor de 5 : 1, după separarea acidului clorhidric și a metanului nereacționat se obține un amestec care conține în procente de masă 48% CH_3Cl , 35% CH_2Cl_2 , 14% CHCl_3 și 3% CCl_4 . Să se calculeze:

- raportul dintre cantitatea (în mol) de metan folosit și cantitatea (în mol) de metan teoretic necesar, pentru ca din reacția cu un mol de clor să rezulte amestecul de derivați halogenați cu compoziția de mai sus;
- conversia utilă și randamentul în clorură de metil (fără a se ține seama de recircularea metanului).

Rezolvare:

Notăm:

- n — cantitatea totală în mol de metan teoretic necesar;
- n_1 — cantitatea în mol de metan necesar pentru obținerea CH_3Cl ;
- n_2 — cantitatea în mol de metan necesar pentru obținerea CH_2Cl_2 ;
- n_3 — cantitatea în mol de metan necesar pentru obținerea CHCl_3 ;
- n_4 — cantitatea în mol de metan necesar pentru obținerea CCl_4 ;
- n_i — cantitatea de metan intrat în reacție = 5 mol;
- n_{Cl} — cantitatea de clor intrat în reacție = 1 mol;
- M_1 — masa molară a CH_3Cl = 50,5 g · mol⁻¹;
- M_2 — masa molară a CH_2Cl_2 = 85 g · mol⁻¹;
- M_3 — masa molară a CHCl_3 = 119,5 g · mol⁻¹;
- M_4 — masa molară a CCl_4 = 154 g · mol⁻¹;
- C_1 — concentrația CH_3Cl = 48%;
- C_2 — concentrația CH_2Cl_2 = 35%;
- C_3 — concentrația CHCl_3 = 14%;
- C_4 — concentrația CCl_4 = 3%;
- m — masa amestecului de derivați halogenați;
- r_M — raportul cerut la punctul a).

a) Ținând seama de ecuațiile reacțiilor chimice rezultă că:



Deci putem scrie:

$$n_{\text{Cl}} = 1 = n_1 + 2n_2 + 3n_3 + 4n_4 \quad (1)$$

$$n = n_1 + n_2 + n_3 + n_4 \quad (2)$$

Dar,

$$\frac{n_1 M_1}{m} = C_1; \quad \frac{n_2 M_2}{m} = C_2; \quad \frac{n_3 M_3}{m} = C_3; \quad \frac{n_4 M_4}{m} = C_4.$$

Făcînd raportul C_1/C_2 rezultă că

$$\frac{n_1 M_1}{n_2 M_2} = \frac{C_1}{C_2}, \text{ sau } n_2 = \frac{n_1 M_1 C_2}{M_2 C_1}.$$

Analog,

$$n_3 = \frac{n_1 M_1 C_3}{M_3 C_1} \text{ și } n_4 = \frac{n_1 M_1 C_4}{M_4 C_1}.$$

Înlocuind pe n_2 , n_3 și n_4 în relația (1) obținem:

$$n_{Cl} = 1 = n_1 + 2 \frac{n_1 M_1 C_2}{M_2 C_1} + 3 \frac{n_1 M_1 C_3}{M_3 C_1} + 4 \frac{n_1 M_1 C_4}{M_4 C_1}, \text{ sau}$$

$$1 = n_1 \left(1 + \frac{2 M_1 C_2}{M_2 C_1} + \frac{3 M_1 C_3}{M_3 C_1} + \frac{4 M_1 C_4}{M_4 C_1} \right).$$

Ținînd seama de valorile numerice rezultă:

$$1 = n_1 \left(1 + \frac{2 \cdot 50,5 \cdot 0,35}{85 \cdot 0,48} + \frac{3 \cdot 50,5 \cdot 0,14}{119,5 \cdot 0,48} + \frac{4 \cdot 50,5 \cdot 0,03}{154 \cdot 0,48} \right).$$

de unde $n_1 = 0,4314$ mol.

Cunoscînd pe n_1 se calculează n_2 , n_3 și n_4 .

$n_2 = 0,1869$ mol; $n_3 = 0,0532$ mol; $n_4 = 0,0088$ mol.

Înlocuind în relația (2) valorile lui n_2 , n_3 , n_4 obținem $n = 0,6803$.

Raportul r_M va fi: $r_M = \frac{n_t}{n} = \frac{5}{0,6803} = 7,35$.

$$b) \quad C_u = \frac{n_i}{n_t} = \frac{0,4314}{5} = 0,0863 \text{ sau } 8,63\%$$

$$\eta = \frac{n_1}{n_1 + n_2 + n_3 + n_4} = \frac{n_1}{n} = \frac{0,4314}{0,6803} = 0,6341 \text{ sau } 63,41\%.$$

8.1.6. Într-o instalație de fabricare a clorbenzenului, după îndepărtarea catalizatorului și a acidului clorhidric, se obține un amestec care conține în procente de masă 30% benzen nereacționat, 60% clorbenzen și 10% orto și paradiclorbenzen. Considerînd că nu rămîne clor nereacționat să se calculeze:

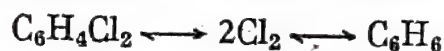
- raportul molar clor: benzen la începutul reacției;
- procentul molar de benzen nereacționat;
- conversia utilă și randamentul.

Rezolvare:

Notăm:

- n_1 — cantitatea în mol de benzen la începutul reacției;
 n_2 — cantitatea în mol de clor la începutul reacției;
 n_3 — cantitatea în mol de benzen nereacționat;
 n_4 — cantitatea în mol de benzen transformat în monoclorbenzen;
 n_5 — cantitatea în mol de benzen transformat în diclorbenzen;
 r_M — raportul molar clor:benzen la începutul reacției;
 P — procentul molar de benzen nereacționat;
 C_1 — concentrația benzenului nereacționat = 30 %;
 C_2 — concentrația monoclorbenzenului = 60 %;
 C_3 — concentrația diclorbenzenului = 10 %;
 M_1 — masa molară a benzenului = $78 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$;
 M_2 — masa molară a clorbenzenului = $112,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$;
 M_3 — masa molară a diclorbenzenului = $147 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$;
 m — masa amestecului rezultat.

a) Ținând seama de ecuațiile reacțiilor chimice rezultă că:



deci $n_1 = n_3 + n_4 + n_5$ și $n_2 = n_4 + 2n_5$.

Dar,

$$n_3 = \frac{C_1 m}{M_1}, \quad n_4 = \frac{C_2 m}{M_2} \quad \text{și} \quad n_5 = \frac{C_3 m}{M_3},$$

iar,

$$r_M = \frac{n_2}{n_1} = \frac{n_4 + 2n_5}{n_3 + n_4 + n_5}.$$

Înlocuind pe n_3 , n_4 , n_5 obținem:

$$r_M = \frac{\frac{C_2}{M_2} + \frac{2C_3}{M_3}}{\frac{C_1}{M_1} + \frac{C_2}{M_2} + \frac{C_3}{M_3}}.$$

Ținând seama de valorile numerice rezultă $r_M = 0,6789$.

$$b) \quad P = \frac{n_3 \cdot 100}{n_1} = \frac{n_3 \cdot 100}{n_3 + n_4 + n_5} = \frac{\frac{C_1}{M_1} \cdot 100}{\frac{C_1}{M_1} + \frac{C_2}{M_2} + \frac{C_3}{M_3}} = 39,01\%.$$

$$c) \quad C_u = \frac{n_4}{n_1} = \frac{n_4}{n_3 + n_4 + n_5} = \frac{\frac{C_2}{M_2}}{\frac{C_1}{M_1} + \frac{C_2}{M_2} + \frac{C_3}{M_3}} = 0,5409 \text{ sau } 54,09\%.$$

$$\eta = \frac{n_4}{n_4 + n_5} + \frac{\frac{C_2}{M_2}}{\frac{C_2}{M_2} + \frac{C_3}{M_3}} = 0,8869 \text{ sau } 88,69\%.$$

*8.1.7. Într-un vas în care se găsește o sursă de radiații ultraviolete cu lungimea de undă $\lambda = 3\,000 \text{ \AA}$ se introduce un amestec de clor și metan. Știind că puterea sursei este de $1\,00 \text{ W}$, din care doar 2% reprezintă puterea absorbită de amestecul gazos și că după trei secunde în vas s-au format $0,1 \text{ mol CH}_3\text{Cl}$ să se calculeze:

a) raportul dintre numărul de molecule de CH_3Cl formate și numărul de fotoni absorbiți (în cele 3 secunde);

b) lungimea de undă limită, precizându-se dacă este maximă sau minimă, a fotonilor capabili să provoace clorurarea metanului, dacă disocierea moleculelor de clor este un proces endoterm caracterizat prin $\Delta H = 244 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Se va considera $h = 6,6 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ și $N_A = 6 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

Indicație: energia fotonului se calculează cu relația:

$$\epsilon = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

unde

h = constanta lui Planck;
 c = viteza luminii în vid.

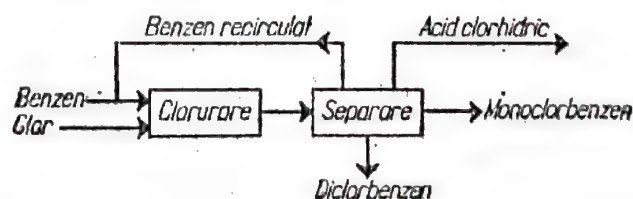
8.1.8. Prin clorurarea fotochimică a toluenului într-o instalație cu funcționare discontinuă, din 184 kg toluen s-a obținut o masă de reacție care, după separarea a 46 kg toluen nereacționat, a condus la un amestec format din 85% clorură de benzil, 12% clorură de benziliden și 3% feniltriclorometan. Să se calculeze:

- masa de clorură de benzil obținută;
- volumul de clor consumat, în condiții normale;
- conversia utilă și randamentul în clorură de benzil.

8.1.9. Clorura de alil se obține prin clorurarea propenei pure la temperaturi de cca 500°C . După separarea acidului clorhidric (prin absorbție în apă) se obține un amestec, care conține în procente de masă 70% propenă nereacționată, 25% clorură de alil și 5% dicloropropan (rezultat prin aditia clorului la propenă). Considerînd că nu rămîne clor nereacționat, să se calculeze:

- raportul molar propenă: clor la începutul reacției;
- procentul molar de propenă nereacționată;
- conversia utilă și randamentul.

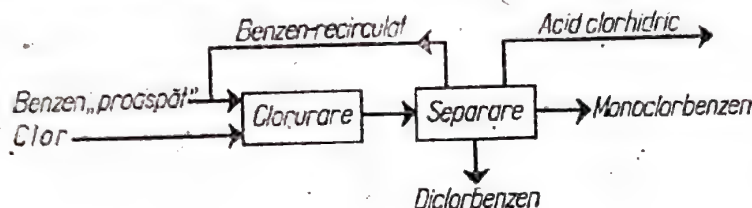
8.1.10. Schema simplificată a operațiilor de fabricare a monoclorbenzenului într-o instalație cu funcționare continuă este următoarea:



În reactorul de clorurare se introduce benzen cu debitul masic $Q_m = 4710,4 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$ și clor, într-un raport molar benzen : clor de 3,325 : 1. Știind că 88,11 % din clor se consumă în formarea monoclorbenzenului, iar restul în formarea diclorbenzenului se cere:

- să se calculeze debitul masic de benzen recirculat;
- să se calculeze debitul masic de monoclorbenzen obținut;
- să se calculeze în procente de masă compoziția amestecului care iese din reactorul de clorurare;
- să se calculeze conversia utilă și randamentul în monoclorbenzen;
- să se întocmească bilanțul general de materiale (nu se va ține seama de substanțele „existente” și „rămase” în instalație).

*8.1.11. Schema simplificată a operațiilor de fabricare a monoclorbenzenului într-o instalație cu funcționare continuă este următoarea:



Știind că în instalație se introduce benzen „proaspăt”, cu un debit masic de $1332,4 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$ și că din instalație se elimină acid clorhidric cu un debit masic de $662,9 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$ se cere:

- să se calculeze debitele masice de clor, monoclorbenzen și diclorbenzen;
- să se calculeze randamentul în monoclorbenzen față de benzenul „proaspăt”;
- să se întocmească bilanțul de materiale pentru reactorul de clorurare ținând seama că raportul masic dintre benzenul recirculat și benzenul „proaspăt” este de 2,5353 : 1.

8.2. REACȚIA DE NITRARE

8.2.1. În procedeul discontinuu de fabricare a nitrobenzenului se folosește un amestec nitrant cu următoarea compoziție: 55 % acid sulfuric, 36 % acid azotic și 9 % apă. Adăugând la o anumită cantitate de benzen 4 400 kg din acest amestec nitrant se obține la sfârșitul nitrării o masă de reacție care mai conține în procente de masă 1 % acid azotic. Se cere;

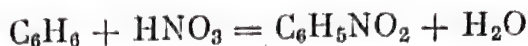
- să se calculeze masa benzenului introdus în reacție considerând că s-a transformat integral în nitrobenzen;
- să se întocmească bilanțul general de materiale.

8.2.2. Pentru a fi posibilă nitrarea hidrocarburilor aromatice cu amestec sulfonitric, trebuie ca raportul dintre masa de acid sulfuric și masa de apă din amestec, raport numit și *capacitate de deshidratare* (CD) să aibă o anumită valoare inițială CD_i și să nu scadă sub o anumită valoare finală CD_f , cele două valori depinzând de structura hidrocarburii nitate. În cazul benzenului CD_i este cuprins între 3,5 și 7, iar $CD_f = 3$. În ceea ce privește acidul azotic se lucrează cu un mic exces de 1 %. Să se calculeze, ținând seama de aceste date, între ce limite poate varia masa și compoziția în procente de masă a amestecului sulfonitric necesar nitrării unei mase de 78 kg benzen, cu formare de nitrobenzen.

Rezolvare:

Notăm:

- m — masa totală de amestec sulfonitric;
 - m_1 — masa de acid sulfuric din amestec;
 - m_2 — masa de apă din amestec;
 - m_3 — masa de acid azotic din amestec;
 - m_4 — masa de apă rezultată din reacție;
 - C_1 — concentrația acidului sulfuric din amestec;
 - C_2 — concentrația apei din amestec;
 - C_3 — concentrația acidului azotic din amestec.
- Conform ecuației reacției chimice



rezultă că 78 kg, adică 1 kmol de benzen reacționează cu 1 kmol de acid azotic, care are masa de 63 kg. Ținând seama de excesul de 1 %, $m_3 = 63,63$ kg acid azotic.

Tot din ecuația reacției chimice rezultă că prin nitrarea unui kmol de benzen se formează un kmol de apă, deci $m_4 = 18$ kg.

Ținând seama de definiția raportului CD putem scrie:

$$CD_i = \frac{m_1}{m_2}; \quad CD_f = \frac{m_1}{m_2 + m_4}, \text{ de unde rezultă că}$$

$$m_1 = \frac{m_4 \cdot CD_i \cdot CD_f}{CD_i - CD_f} \quad \text{și} \quad m_2 = \frac{m_4 \cdot CD_i}{CD_i - CD_f}.$$

Înlocuind cu valorile numerice obținem:

pentru $CD_i = 3,5$; $m_1 = 378$ kg și $m_2 = 108$ kg,

iar pentru $CD_i = 7$; $m'_1 = 94,5$ kg și $m'_2 = 13,5$ kg.

Deci pentru $CD_i = 3,5$; $m = m_1 + m_2 + m_3 = 549,63$ kg,

$$\text{iar } C_1 = \frac{m_1}{m} \cdot 100 = 68,77\%; \quad C_2 = \frac{m_2}{m} \cdot 100 = 19,65\%;$$

$$C_3 = \frac{m_3}{m} \cdot 100 = 11,58\%.$$

Pentru $CD_i = 7$; $m' = m'_1 + m'_2 + m_3 = 171,63$ kg,

iar

$$C'_1 = \frac{m'_1}{m'} \cdot 100 = 55,06\%; \quad C'_2 = \frac{m'_2}{m'} \cdot 100 = 7,87\%.$$

$$C'_3 = \frac{m_3}{m'} \cdot 100 = 37,07\%.$$

*8.2.3. Într-o instalație de fabricare discontinuă a nitrotoluenului, cu o capacitate de nitrare de 920 kg tolueen șarjă se folosește un amestec sulfonitric astfel încât $CD_i = 3$, $CD_f = 2$, iar excesul de acid azotic este de 1 %. După terminarea reacției se separă amestecul nitrant epuizat și prin adaos de acid

azotic 98 % și acid sulfuric 96 % este readus la compoziția inițială, pentru a fi utilizat la alte șarje. Considerînd că nitrotoluenul este obținut cu un randament de 100 % și este format, în procente de masă, din 57 % izomer *orto*, 40 % izomer *para* și 3 % izomer *meta*.

Să se calculeze:

- masa de amestec sulfonitric necesar pentru o șarjă;
- compoziția inițială și finală a amestecului sulfonitric (în procente de masă);
- masa de acid azotic 98 % și masa de acid sulfuric 96 %, care trebuie adăugate la o șarjă de amestec nitrant epuizat, pentru a o readuce la compoziția inițială;
- masa de *orto*-nitrotoluen obținută la o șarjă.

Indicație: Punctul a) se va rezolva prin analogie cu problema 8.2.2.

8.2.4. Pentru nitrarea unei șarje de clorbenzen se folosesc 4 500 kg amestec sulfonitric, care în procente de masă conține 20 % HNO_3 , 70 % H_2SO_4 , 10 % H_2O . Se obține clornitrobenzen format din 65 % izomer *para* și 35 % izomer *orto*. Considerînd că tot clorbenzenul intră în reacție și se transformă numai în mononitroderivat consumînd tot acidul azotic, să se calculeze:

- masa de clorbenzen care este supus nitrării;
- raportul dintre masa de acid sulfuric și masa de apă (CD_1) din amestecul nitrant separat după nitrare;
- masa de *o*-clornitrobenzen obținut.

8.2.5. La fabricarea unei tone de 1-nitro-naftalină se folosesc 4 200 kg amestec nitrant cu următoarea compoziție în procente de masă: 10 % HNO_3 , 61 % H_2SO_4 și 29 % H_2O . Știînd că rezultă numai 1-nitro-naftalină cu un randament de 95 %, se cere:

- să se calculeze masa de naftalină supusă nitrării;
- să se calculeze excesul de acid azotic în procente de masă;
- să se calculeze compoziția în procente de masă a amestecului nitrant epuizat, separat din masa de reacție;
- să se întocmească bilanțul general de materiale.

*8.2.6. Un procedeu de obținere a trinitrotoluenului constă în nitrarea toluenului în trei trepte. În prima treaptă se folosește un amestec format din 66 % acid sulfuric, 14 % acid azotic, 20 % apă și rezultă mononitrotoluen care este separat și introdus în treapta următoare. În treapta a doua amestecul sulfonitric conține 73 % acid sulfuric, 21 % acid azotic și 6 % apă și se formează dinitrotoluen, care este de asemenea separat, iar în ultima treaptă de nitrare se folosește un amestec de 80 % acid sulfuric și 20 % acid azotic (toate concentrațiile sînt exprimate în procente de masă). Considerînd pentru simplificare că în fiecare treaptă conversia utilă este de 96 % și că se lucrează fără exces de acid azotic, iar masa inițială de toluen este de 1 380 kg să se calculeze:

- masele de amestec nitrant folosite în cele trei trepte, ținînd seama de conversia utilă;
- rapoartele masice inițiale dintre acidul sulfuric și apă (CD_1) pentru primele două amestecuri nitrante;
- cantitatea (în kmol) de trinitrotoluen obținut.

8.3. REACȚIA DE SULFONARE

8.3.1. Prin sulfonarea benzenului cu acid sulfuric 100% se obține în anumite condiții un amestec format din acid benzensulfonic și acid benzen-disulfonic într-un raport molar de 8 : 1. Să se calculeze:

a) masa de acid sulfuric 100% necesară pentru obținerea a 3 004 kg amestec de acizi sulfonici, știind că concentrația acidului sulfuric rezidual nu trebuie să scadă sub 70%;

b) conversia utilă și randamentul, dacă benzenul se transformă integral în cei doi acizi sulfonici.

8.3.2. Acidul sulfanilic se obține prin încălzirea la cca 200°C a unui amestec de anilină și acid sulfuric 96%. Știind că se lucrează cu un exces de acid sulfuric de 2% față de masa teoretic necesară, că randamentul este de 95% și că în vasul de reacție se introduc 465 kg anilină, să se calculeze:

a) masa de acid sulfuric 96% necesar sulfonării;

b) masa de acid sulfanilic obținută considerînd o conversie totală de 100%;

c) bilanțul general de materiale.

8.3.3. Pentru fabricarea acidului dodecilbenzensulfonic, care transformat în dodecilbenzensulfonat de sodiu se folosește ca detergent, se cunosc mai multe procedee. Într-unul din acestea, sulfonarea dodecilbenzenului se realizează cu vapori de trioxid de sulf amestecați cu aer într-un raport de volume SO₃: aer de 1 : 12. Se lucrează cu un exces de 7% trioxid de sulf. Masa de reacție se diluează cu apă și astfel, se separă un strat de acid sulfuric diluat și un strat de acid dodecilbenzensulfonic care conține 90% acid sulfonic, 8% acid sulfuric și 2% apă. Acesta este apoi neutralizat cu o soluție de hidroxid de sodiu 20%. Considerînd, pentru simplificare că nu au loc reacții secundare, conversia utilă este de 100% și nu se produc pierderi de trioxid de sulf, iar masa inițială de dodecilbenzen este de 2460 kg, să se calculeze:

a) masa de trioxid de sulf necesar;

b) volumul total de aer folosit, în condiții normale;

c) masa soluției de hidroxid de sodiu 20% necesar neutralizării;

d) masa și compoziția în procente de masă a amestecului final uscat obținut.

Notă. Ecuația reacției de sulfonare este:



Pentru a fi folosit ca detergent, amestecul final se condiționează prin adăugare de fosfați, silicați sau (și) carboximetilceluloză.

8.3.4. Într-un alt procedeu de sulfonare a dodecilbenzenului (vezi și problema 8.3.3.) la 1230 kg dodecilbenzen se adaugă 1500 kg oleum cu 25% trioxid de sulf. După terminarea reacției de diluează amestecul cu gheață și apă și se separă două straturi. Se îndepărtează stratul inferior, care este format din acid sulfuric diluat, iar stratul superior care conține acidul sulfonic se neutralizează cu o soluție de hidroxid de sodiu 25%. După îndepărtarea apei se obțin 1836 kg amestec care cuprinde 84,35% dodecilbenzen-sulfonat de sodiu și 15,65% sulfat de sodiu. Să se calculeze:

a) raportul molar trioxid de sulf total: dodecilbenzen;

b) conversia utilă;

c) masa soluției de hidroxid de sodiu 25% consumată la neutralizare.

Indicație: pentru punctul a): prin trioxid de sulf total se înțelege suma dintre trioxidul de sulf liber (dizolvat) și trioxidul de sulf legat (sub formă de acid sulfuric) din oleum.

***8.3.5.** Prin sulfonarea naftalinei la o temperatură de cca 160°C cu acid sulfuric concentrat se obține o masă de reacție care conține 70,00% acid β -naftalinsulfonic, 7,14% acid α -naftalinsulfonic, 8,08% acid sulfuric nereacționat, 5,27% naftalină nereacționată și restul apă. Să se calculeze:

a) concentrația, în procente de masă, a acidului sulfuric folosit la sulfonare;

b) excesul, în procente molare, de acid sulfuric folosit la sulfonare;

c) conversia utilă (în acid β -naftalinsulfonic), conversia totală și randamentul;

d) bilanțul general de materiale, dacă s-ar supune sulfonării 640 kg naftalină.

8.4. REACȚIA DE ALCHILARE

8.4.1. Într-un procedeu industrial de fabricare a etilbenzenului, prin alchilarea benzenului, se folosește un amestec de gaze rezultate de la cracare, care conține $C_{v1} = 40\%$ etenă. După ce are loc alchilarea, amestecul de gaze conține $C_{v2} = 7\%$ etenă. Considerând că se formează numai etilbenzen să se calculeze:

a) conversia utilă a etenei în etilbenzen;

b) volumul în condiții normale de gaze de cracare, necesare pentru a obține 636 kg etilbenzen.

8.4.2. Pentru alchilarea benzenului cu propenă se folosește un amestec care cuprinde în procente de volum 44,8% propenă, 55,2% propan și are debitul de 1000 m³ N · h⁻¹. În condițiile în care se lucrează, propena se transformă 80% în izopropilbenzen și 20% în diizopropilbenzen. După separare, izopropilbenzenul este supus unor noi reacții, din care rezultă fenol și acetonă cu un randament de 95%. Să se calculeze:

a) raportul molar dintre izopropilbenzen și diizopropilbenzen;

b) debitul masic orar de benzen introdus în reactorul de alchilare, dacă raportul molar benzen: propenă este de 5 : 1;

c) conversia utilă, conversia totală și randamentul de transformare a benzenului;

d) debitul masic orar de fenol și acetonă obținute.

8.4.3. Într-o instalație de alchilare catalitică a benzenului cu etenă se lucrează cu un raport molar benzen: etenă de 2 : 1. Amestecul lichid rezultat din reacție are următoarea compoziție în procente de masă: 53,8% benzen, 35,1% etilbenzen și 11,1% dietilbenzen. Să se calculeze:

a) conversia utilă, conversia totală și randamentul de transformare a benzenului;

b) conversia utilă, conversia totală și randamentul de transformare a etenei.

***8.4.4.** Prin alchilarea benzenului cu propenă, într-un raport molar de 5 : 1 și prelucrarea masei de reacție, se obține izopropilbenzen de puritate

99,9%. Știind că reactorul de alchilare este alimentat cu $26\,000\text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$ benzen și că propena se introduce sub forma unui amestec gazos, care conține în procente de volum 40% propenă, restul fiind propan să se calculeze:

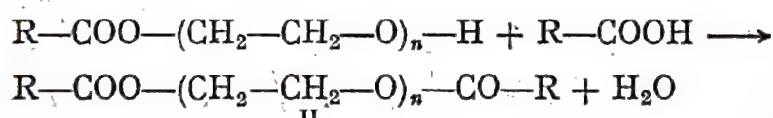
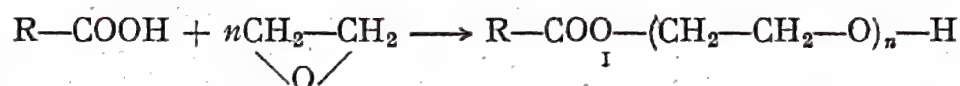
- debitul masic de amestec propan-propenă;
- debitul masic de izopropilbenzen format în reactor la o conversie utilă a benzenului de 15%;
- bilanțul de materiale pentru reactor, dacă conversia totală este de 17,5%.

Notă: Se va considera că izopropilbenzenul are o puritate de 100%.

8.4.5. Pentru obținerea dodecilbenzenului, benzenul se poate alchila și cu dodecanoli, în prezența acidului sulfuric. Într-un experiment, din 372 g *n*-dodecanol-2 s-au obținut, după separarea acidului sulfuric și a excesului de benzen, 478,2 g amestec format din dodecilbenzen, didodecilbenzen și alcool nereacționat. Prin analiză s-a constatat că 1 g de amestec conține 3,35 mg oxigen hidroxilic. Să se calculeze:

- cantitatea (mol) de dodecilbenzen, didodecilbenzen și alcool nereacționat din cele 478,2 g amestec obținut;
- masa de acid sulfuric 99%, care a fost introdus drept catalizator, știind că la sfârșitul reacției soluția de acid sulfuric care se separă, trebuie să aibă o concentrație de minimum 94%;
- conversia utilă, conversia totală și randamentul față de benzen, dacă la începutul reacției raportul molar benzen: dodecanol a fost de 5:1;
- bilanțul general de materiale.

8.4.6. Prin etoxilarea acidului lauric (12 C) se formează două produse conform reacțiilor:



După îndepărtarea apei din masa de reacție, aceasta conține în procente de masă 76,50% ester de tip I, 16,92% ester de tip II și 6,58% acid lauric nereacționat. În ambii esteri *n*, care se numește grad de etoxilare, are valoarea 3. Considerând că se supun etoxilării 2 000 g acid lauric și că oxidul de etilenă introdus în reacție se consumă integral să se calculeze:

- conversia utilă, conversia totală și randamentul față de acidul lauric;
- raportul molar oxid de etilenă: acid lauric la începutul reacției;
- bilanțul general de materiale.

8.5. REACȚIA DE HIDROLIZĂ

8.5.1. Prin hidroliza unui amestec echimolecular format dintr-un derivat halogenat cu masa molară $M = 64,5\text{ kg} \cdot \text{kmol}^{-1}$ și omologul imediat superior, se obține o masă $m = 169,6\text{ g}$ de produse organice lichide. Acestea sînt supuse unei arderi complete în prezența unui exces de aer de 20%. Să se calculeze:

- compoziția în procente de masă a amestecului de derivați halogenați;

b) volumul, în condiții normale, de aer cu 20% oxigen și 80% azot, necesar arderii;

c) compoziția în procente de volum a gazelor rezultate din ardere, considerând că vaporii de apă au fost îndepărtați prin condensare.

*8.5.2. Pentru a caracteriza o grăsime se folosește indicele de saponificare (*I.S.*), care reprezintă masa în mg de hidroxid de potasiu necesar saponificării unui gram de grăsime. Determinarea *I.S.* se face astfel: se cântărește o masă m (0,5—1,5 g) de substanță analizată într-un balon, se adaugă 25 ml soluție alcoolică de hidroxid de potasiu 0,1 *n* sau 0,5 *n* și se fierbe cu reflux (la balon se atașează un refrigerent ascendent) pe baie de apă, o oră. După răcire se titrează excesul de hidroxid de potasiu cu o soluție de acid clorhidric 0,1 *n* sau 0,5 *n*, în prezență de fenolftaleină. În paralel se face și o determinare martor (fără grăsime). Notînd: m = masa în g a probei analizate, C_n = normalitatea soluției de acid clorhidric, f = factorul soluției de acid clorhidric, V_1 = volumul în ml de acid folosit la titrarea probei martor, V_2 = volumul în ml de acid folosit la titrarea probei analizate să se stabilească relația de calcul a indicelui de saponificare în funcție de aceste mărimi.

Indicație: Volumul de hidroxid de potasiu consumat la saponificare este $V = V_1 - V_2$; numărul de echivalenți-gram de hidroxid de potasiu consumat se calculează cu relația $\frac{V \cdot C_n \cdot f}{1000}$.

*8.5.3. Prin hidroliza tristearinei pure, în prezența apei la 250°C și $5 \cdot 10^6 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$ se obține la echilibru un amestec neomogen cu indicele de aciditate $I \cdot A_1 = 75,224 \text{ mg KOH} \cdot \text{g}^{-1}$. Dacă se separă faza apoasă formată din apă și glicerină se constată că amestecul rămas are un indice de aciditate $I \cdot A_2 = 156,648 \text{ mg KOH} \cdot \text{g}^{-1}$. Știind că indicele de aciditate reprezintă masa în miligrame de hidroxid de potasiu necesar neutralizării unui gram de substanță, să se calculeze:

- procentul molar de tristearină hidrolizată la atingerea echilibrului;
- raportul molar apă:tristearină la începutul reacției;
- constanta de echilibru K_c a reacției de hidroliză a tristearinei.

Indicații: se va considera $M_{\text{KOH}} = 56,108 \text{ kg} \cdot \text{kmol}^{-1}$ și se va lucra cu numere cu șase cifre semnificative. O cale de rezolvare, considerînd că inițial avem 1 mol stearină, y moli de apă și că x moli stearină au hidrolizat, se bazează pe următoarele relații:

$$I \cdot A_1 = \frac{3xM \longrightarrow (\text{masa de KOH consumat})}{(1-x)M_1 + (y-3x)M_2 + xM_3 + 3xM_4 \longrightarrow (\text{masa amestecului})}$$

$$I \cdot A_2 = \frac{3xM \longrightarrow (\text{masa de KOH consumat})}{(1-x)M_1 + 3xM_4 \longrightarrow (\text{masa amestecului})},$$

în care M = masa molară a KOH, M_1 = masa molară a stearinei, M_2 = masa molară a apei, M_3 = masa molară a glicerinei și M_4 = masa molară a acidului stearic.

*8.5.4. Fabricarea fenolului prin hidroliza clorbenzenului cu apă în fază de vapori, la o temperatură de cca 420°C, în prezența unui catalizator de oxid de aluminiu, conduce la un amestec de reacție care conține clorbenzen nereacționat, fenol, apă și acid clorhidric. Acidul clorhidric se separă după aceea sub forma unei soluții cu concentrația în procente de masă de 15%.

Considerînd că 80 % din cantitatea de clorbenzen hidrolizează și că la începutul reacției raportul molar apă: clorbenzen este de 3:1 să se calculeze:

- compoziția în procente de masă a amestecului de reacție rezultat;
- masa soluției de acid clorhidric 15% obținută din 1 125 kg clorbenzen;
- masa de fenol de puritate 98% obținută din 1 125 kg clorbenzen, dacă operațiile de separare a fenolului cu această concentrație, implică 5% pierderi.

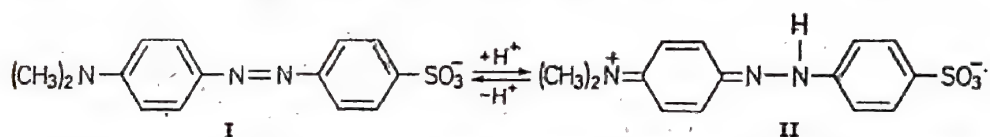
8.5.5. În vechiul procedeu de fabricare a fenolului prin topire alcalină se încălzește la 300°C un amestec de benzensulfonat de sodiu și hidroxid de sodiu 80 %, rezultînd o topitură care conține ca produs principal fenoxidul de sodiu. Prin acidularea fenoxidului de sodiu cu o soluție apoasă de dioxid de sulf se obține fenolul, care se purifică prin distilare.

Știînd că randamentele sînt: 95 % pentru topirea alcalină, 98 % pentru acidulare și 98 % pentru distilare să se calculeze:

- masele de benzensulfonat de sodiu și hidroxid de sodiu 80 %, stoechiometric necesare pentru fabricarea unei tone de fenol (ținînd seama de randamente);
- masa totală de sulfat de sodiu rezultat.

8.6. REACȚIA DE DIAZOTARE

8.6.1. Colorantul azoic numit *heliantină* este folosit și sub denumirea de metiloranj ca indicator. Schimbarea culorii se datorește modificării structurii sale. Astfel, în mediu neutru sau alcalin are o structură azoidă (I) și este galben, iar în mediu acid are o structură chinoidă (II) și este roșu



Sinteza metiloranjului comportă două etape: mai întîi se diazotează acidul sulfanilic și apoi diazoderivatul obținut se cuplează cu N, N-dimetilanilină.

Conform unui mod de lucru, la 173 g acid sulfanilic se folosesc 69 g azotit de sodiu și 104 g N-N-dimetilanilină. Cuplarea efectuîndu-se în mediu de hidroxid de sodiu, rezultă sarea de sodiu a formei azoide (I). Considerînd că atît diazotarea cît și cuplarea decurg cu un randament de 99 % să se calculeze:

- masa de colorant obținută;
- volumul unei soluții de acid clorhidric 0,001 M care se consumă exclusiv pentru virajul metiloranjului, într-o operație de neutralizare (titrare) a unei soluții alcaline la care s-au adăugat 0,1 g (2 picături) de soluție de metiloranj cu concentrația de 0,1 %. Ce concluzii se pot desprinde în legătură cu acest consum de acid clorhidric, necesar virajului indicatorului?

8.6.2. Pentru sinteza colorantului „Portocaliu acid concentrat,” cunoscut și sub denumirea de β-naftoloranj și utilizat la vopsirea lînei, poliamidelor, mătasei naturale și pielei, o rețetă prevede ca 86,5 g acid sulfanilic să se diazoteze cu 34,5 g azotit de sodiu în prezența acidului clorhidric. Diazoderivatul se cuplează apoi cu β-naftolul în poziția 1 în mediul de hidroxid

de sodiu. Lucrându-se conform rețetei s-au obținut 140 g colorant. Să se calculeze:

a) masa de acid clorhidric cu concentrația de 32 %, în procente de masă, teoretic necesară diazotării, știind că diazoderivatul are o structură de amfion:



b) masa de β -naftol teoretic necesară la cuplare;

c) conversia acidului sulfanilic în colorant, care are masa molară 350 g·mol⁻¹.

8.6.3. Prin diazotarea aminelor primare alifatică cu catenă scurtă se formează cu mare probabilitate o sare de diazoniu neizolabilă, care se descompune cu formare de alcool și azot:



Reacția fiind cantitativă se poate folosi ca metodă de dozare a acestor amine (metoda Van Slyke).

Știind că 1,91 g amestec de *n*-propilamină și *n*-butilamină, conduc la 747,9 ml măsurați la o temperatură de 27°C și o presiune de 10⁵ N·m⁻² să se calculeze în procente molare compoziția amestecului de amine.

8.6.4. Colorantul „Portocaliu acid cromatabil” folosit și ca indicator sub denumirea de „Galben de alizarină R” se obține prin diazotarea *p*-nitroanilinei și cuplarea sării de diazoniu cu sarea de sodiu a acidului *o*-hidroxibenzoic (salicilat de sodiu). Cuplarea are loc în poziția *para* față de hidroxil.

Considerând că reacțiile decurg stoechiometric, cu randamente de 100 %, să se calculeze masele de *p*-nitroanilină și acid salicilic necesare preparării unui kilogram de colorant (sare de sodiu).

8.6.5. Pentru sinteza colorantului „Portocaliu solubil în grăsimi,” întrebuintat la colorarea produselor petroliere, a polistirenului și la obținerea fumului colorat în pirotehnică, un mod de lucru prevede ca 93 g anilină să se dizolve într-o soluție de acid clorhidric 2*n* și apoi să se adauge o soluție de azotit de sodiu 30 %. Sarea de diazoniu rezultată se cuplează în continuare cu 144 g β -naftol (cuplare în poziția 1) dizolvat într-o soluție de hidroxid de sodiu 40 %, obținându-se în final 185 g colorant. Să se calculeze:

a) volumul soluției de acid clorhidric 2*n*, necesar diazotării, dacă se lucrează cu un exces de 10 %;

b) masa soluției de azotit de sodiu 30 % necesar diazotării;

c) conversia anilinei în colorant.

8.7. REACȚIA DE CONDENSARE ȘI REACȚIA DE POLICONDENSARE

8.7.1. Prin condensarea aldehidei benzoice cu acetonă, în mediu alcalin, deși se lucrează cu un exces de 100 % acetonă, se obține în final un amestec care conține în procente de masă 90 % benziliden-acetonă și 10 % dibenziliden-acetonă. Să se calculeze:

a) conversia utilă a aldehidei benzoice în benziliden-acetonă, considerând că nu rămâne aldehydă nereacționată;

b) masa de acetonă care trebuie introdusă în reacție pentru a rezulta 146 g benziliden-acetonă.

8.7.2. Într-un procedeu de fabricare a aldehidei crotonice, acetaldehida se tratează cu o soluție de hidroxid de potasiu. Când conversia în aldol atinge valoarea de 50 %, masa de reacție se neutralizează cu acid fosforic. Se separă apoi fosfații rezultați și acetaldehida nereacționată și se obține un amestec care conține 77 % aldol, 3,5 % aldehydă crotonică și restul apă. După deshidratarea aldolului, care decurge cu un randament de 95 %, aldehida crotonică se separă prin distilare obținându-se un produs de 98 % puritate. Să se calculeze:

a) randamentul de transformare a acetaldehidei în faza de formare a aldolului;

b) conversia acetaldehidei în aldehydă crotonică, ținând seama și de deshidratarea aldolului;

c) masa de acetaldehydă necesară pentru a produce 1 000 kg aldehydă crotonică 98 %.

*8.7.3. Ținând seama de formula de structură a polietilentereftalatului, se cere:

a) să se stabilească o relație între gradul mediu de policondensare și conținutul de carbon, exprimat în procente de masă;

b) să se calculeze diferența dintre conținuturile de carbon, exprimate în procente de masă, când gradul mediu de policondensare crește cu o unitate, de la 50 la 51 și de la 100 la 101. Să se interpreteze rezultatele;

c) să se calculeze valoarea maximă posibilă a conținutului de carbon, exprimat în procente de masă.

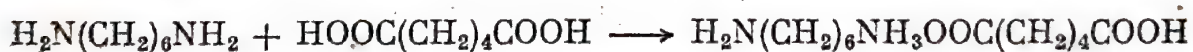
8.7.4. Într-o instalație de fabricare a poliesterului de tip terom, se obține un produs al cărui conținut în carbon și hidrogen se găsește într-un raport de mase $C : H = 14,9369 : 1$. Să se calculeze:

a) gradul mediu de policondensare;

b) masa molară medie;

c) masele teoretice de *p*-xilen și de etenă necesare pentru obținerea unei tone de poliester.

8.7.5. În vederea sintezei poliamidei nylon 6—6, cu o masă moleculară ridicată, se prepară mai întâi adipatul de hexametildiamină, numit sare AH, din reacția unei soluții apoase de hexametildiamină cu concentrația de 60 % cu o soluție metanolică de acid adipic cu concentrația de 20 %, conform ecuației:



După separare, sarea AH se supune policondensării eliminându-se în permanență apa rezultată din reacție. Știind că într-un procedeu discontinuu se lucrează cu șarje de 2 358 kg sare AH și că produsul obținut are un grad mediu de policondensare $\bar{n} = 90$, să se calculeze:

a) masa molară medie a poliamidei;

b) masele soluțiilor de hexametildiamină și acid adipic necesare obținerii șarjei de sare AH;

c) masa de apă ce trebuie eliminată în procesul de policondensare;

d) masa de poliamidă obținută.

Indicație: La formarea unei macromolecule de poliamidă cu $\bar{n} = 90$ se elimină 179 molecule de apă.

*8.7.6. În procesul de fabricare a poli- ϵ -caproamidei, în treapta de poliadiție, se stabilește un echilibru între lactamă (monomer) și poliamidă. În anumite condiții de lucru, la echilibru, amestecul conține 10% monomer. Știind că în urma celorlalte etape de prelucrare se obține o poliamidă cu 1% monomer și cu un grad mediu de policondensare $\bar{n} = 150$ să se calculeze:

- masa molară medie a poliamidei;
- masa de ϵ -caprolactamă care trebuie prelucrată la o șarjă pentru a obține o tonă de poliamidă;
- masa de benzen teoretic necesară pentru obținerea ϵ -caprolactamei calculată la punctul b).

*8.7.7. Prin policondensarea în mediu acid a fenolului cu aldehida formică într-un raport molar de 7 : 6 se obține o rășină tip novolac cu masa molară medie $\bar{M} = 1048 \text{ kg} \cdot \text{kmol}^{-1}$. Considerînd că datorită excesului de fenol, produsul de condensare nu conține grupări hidroximetil, să se calculeze:

- numărul de molecule de fenol și de aldehydă formică, din care rezultă o moleculă de novolac;
- masa de soluție de aldehydă formică 40% și masa de fenol 98,7%, necesare fabricării unui kmol de novolac, dacă excesul de fenol se separă dar nu se recuperează, iar randamentul condensării este de 100%;
- masa de apă rezultată din policondensare.

8.8. REACȚIA DE POLIMERIZARE

8.8.1. Considerînd un randament global al reacțiilor implicate în fabricarea polimetacrilatului de metil de 80% să se calculeze:

- cantitatea în kmol de polimetacrilat de metil cu $\bar{n} = 8000$ dintr-o tonă de polimer;
- masele de acetonă, acid cianhidric și metanol necesare fabricării unei tone de polimer.

*8.8.2. Pentru determinarea conținutului de monomer dintr-un produs rezultat prin polimerizarea metacrilatului de metil se procedează astfel: se dizolvă produsul în acid acetic, se precipită numai polimerul prin adăos de apă și se separă prin filtrare, iar în filtrat se determină monomerul prin bromurare. În acest scop se adaugă soluției de monomer un exces de soluție bromură-bromat de potasiu 0,02 n , acid clorhidric și după 20 de minute o soluție de iodură de potasiu. Excesul de brom neadiționat va pune în libertate din iodura de potasiu, o cantitate echivalentă de iod care se titrează cu o soluție 0,05 n de tiosulfat de sodiu. În paralel se efectuează o probă martor (fără produsul analizat).

Știind că pentru 0,500 g produs analizat s-au consumat 16 ml soluție de tiosulfat 0,05 n iar la proba martor s-au consumat 20 ml soluție de tiosulfat 0,05 n , să se calculeze:

- masa de monomer care corespunde la 1 ml soluție de tiosulfat de sodiu 0,05 n ;
- conținutul, în procente de masă, de monomer.



8.8.3. Pentru a stabili compoziția unui copolimer care conține metacrilat de metil și metacrilat de ciclohexil, copolimerul a fost supus analizei

elementare, găsindu-se în procente de masă 65,71 % carbon, 8,76 % hidrogen și restul oxigen. Să se calculeze:

a) conținutul în metacrilat de metil și metacrilat de ciclohexil din copolimer, în procente de masă;

b) raportul molar metacrilat de metil: metacrilat de ciclohexil din copolimer;

c) masa de acetonă teoretic necesară fabricării unei tone de copolimer.

8.8.4. Prin copolimerizarea în emulsie a butadienei cu stirenul se obține un elastomer care conține 91,139 % carbon. Să se calculeze:

a) raportul molar butadienă: stiren din elastomer;

b) masa de butadienă și masa de stiren care se pot teoretic recupera dintr-o tonă de amestec al celor doi monomeri, în cazul în care copolimerizarea se oprește la o conversie utilă de 60 %, randamentul fiind de 100 %.

8.8.5. Într-o instalație cu funcționare continuă se supune polimerizării o soluție apoasă de acrilonitril cu concentrația de 8 % (procente de masă) și se obține o suspensie care conține polimer și monomer într-un raport masic de 4 : 1. Prin prelucrarea suspensiei se separă atât monomerul nereacționat, care se recirculă, cât și polimerul. Considerând că debitul soluției apoase de acrilonitril cu care se alimentează reactorul de polimerizare este de $662,5 \text{ kg} \cdot \text{min}^{-1}$ și că poliacrilonitrilul obținut are un grad mediu de polimerizare $\bar{n} = 800$ să se calculeze:

a) masa molară medie a polimerului;

b) conversia utilă;

c) debitul masic al polimerului obținut.

Notă: pentru simplificare s-a făcut abstracție de adaosul de inițiator.

8.8.6. Melana este un copolimer format din 94 % acrilonitril și 6 % acetat de vinil (procente de masă). Să se calculeze:

a) raportul molar al celor doi monomeri;

b) numărul de molecule din cei doi monomeri care intră în alcătuirea unui kmol de copolimer cu masa molară medie $\bar{M} = 50\,000 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$;

c) masa teoretic necesară de metan, considerat ca unică sursă de carbon, pentru obținerea unei tone de copolimer melana. Se va întocmi și schema transformărilor care au loc.

*8.8.7. Un copolimer ternar, denumit prescurtat ABS și obținut din acrilonitril butadienă, și stiren conține 8,00 % azot. O probă de 5,25 g adăunează 1,598 g brom ($A_{\text{Br}} = 79,9$). Să se calculeze:

a) raportul molar butadienă:acrilonitril:stiren;

b) masele de monomeri, necesare în cazul unei conversii de 100 % pentru obținerea a 100 kg polimer.

*8.8.8. Într-un procedeu tehnologic de polimerizare a etenei, procesul decurge continuu într-un reactor cilindric prevăzut cu agitator la o temperatură de cca 250°C și o presiune de cca 1 500 atm. Conversia, la o trecere a etenei prin reactor este de 8 % și rezultă un polimer cu gradul mediu de polimerizare $\bar{n} = 650$. Etena nepolimerizată este separată și recirculată.

Știind că reactorul de polimerizare produce $140 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$ polietilenă și neținând seama, pentru simplificare, de debitul de inițiator, să se calculeze:

a) debitul masic de etenă recirculată;

- b) raportul molar etenă proaspătă: etenă recirculată;
- c) debitul volumetric de etenă la intrarea și la ieșirea din reactor, în condițiile de lucru din reactor;
- d) debitul molar de polietenă produsă.

8.9. REACȚIA DE OXIDARE

8.9.1. Într-o instalație micropilot se prepară aldehydă propionică prin oxidarea *n*-propanolului cu dicromat de potasiu în prezența acidului sulfuric 96%. Aldehyda formată se separă din amestecul de reacție prin distilare. Se cere să se calculeze:

- a) masele teoretice de dicromat de potasiu 100% și acid sulfuric 96% necesare oxidării a 6 kg *n*-propanol la aldehydă propionică;
- b) conversia utilă, dacă din 6 kg propanol s-au obținut 6 kg de distilat care conțin 58% aldehydă propionică.

8.9.2. Într-un experiment, aldehyda formică s-a preparat prin oxidarea metanolului cu aer (20% oxigen, 80% azot) într-un raport molar de 2 : 1, obținându-se un amestec în stare gazoasă format din CH_2O , CH_3OH , H_2O , H_2 și N_2 . S-a dedus că în paralel cu oxidarea metanolului a avut loc și o reacție de dehidrogenare a acestuia și că probabil o parte din hidrogen s-a oxidat cu formare de apă.

În amestecul gazos final s-au găsit 80 mol de azot și 100 mol metanol nereacționat.

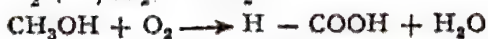
Presupunând că raportul molar metanol oxidat: metanol dehidrogenat este de 3 : 7 să se calculeze:

- a) compoziția în procente molare a amestecului gazos rezultat;
- b) densitatea amestecului gazos rezultat în condiții normale.

*8.9.3. În procesul de oxidare a metanolului cu aer (20% oxigen, 80% azot) în prezența unui catalizator de argint, la o temperatură de cca 600°C, au loc mai multe reacții consecutive și paralele, produsul principal fiind aldehyda formică. Știind că din reactorul de oxidare se obține un amestec în stare gazoasă, care conține, în procente molare 23,852% aldehydă formică, 2,742% metanol nereacționat, 0,617% acid formic, 0,206% dioxid de carbon, 1,850% hidrogen, 23,029% apă și 47,704% azot și că 82,764% din hidrogenul rezultat, în reacția paralelă de dehidrogenare a metanolului, se oxidează cu formare de apă, să se calculeze:

- a) masa molară medie a amestecului gazos rezultat;
- b) conversia utilă și randamentul;
- c) raportul molar metanol: oxigen din amestecul inițial de metanol și aer, introdus în reacție;
- d) procente molare de metanol transformat în aldehydă formică prin oxidare și prin dehidrogenare;
- e) bilanțul de materiale pentru reactorul de oxidare, dacă debitul de alimentare cu metanol este de $3,2 \text{ kg} \cdot \text{s}^{-1}$.

Indicație: Se vor avea în vedere următoarele reacții (ultimele două fiind globale):



***8.9.4.** Într-o instalație industrială, de fabricare a oxidului de etenă, cu funcționare continuă, etena este oxidată de către oxigenul din aer, în prezența unui catalizator de argint, la o temperatură de 240—280°C și o presiune de 12—14 at. În acest scop etena cu cel mult 1% impurități este amestecată cu aer și cu dioxid de carbon, drept gaz inert diluant, astfel încât, în reactorul de oxidare se introduce un amestec care conține în procente de volum 5% etenă, 6,5% oxigen, 7,5% dioxid de carbon, 81% azot și are debitul de 1 315,18 kg·h⁻¹. La ieșirea din reactor amestecul gazos conține în procente de volum: 3,616% etenă, 4,571% oxigen, 8,538% dioxid de carbon, 0,904% oxid de etenă, 1,005% apă și 81,366% azot. Știind că în paralel cu reacția de formare a oxidului de etenă are loc și o reacție de oxidare a etenei la dioxid de carbon și apă, să se calculeze:

- debitul masic de etenă 100%, necesar obținerii amestecului care se introduce în reactor;
- rapoartele molare etenă: oxigen la intrarea și la ieșirea din reactor;
- conversia utilă și randamentul în oxid de etenă;
- debitul masic de oxid de etenă obținut, dacă operațiile de separare a acestuia din amestecul ieșit din reactor, decurg cu un randament de 95%;
- bilanțul de materiale pentru reactorul de oxidare.

***8.9.5.** Pentru fabricarea *n*-dodecanolilor prin oxidarea *n*-dodecanului (C₁₂H₂₆) la o temperatură de 165°C cu oxigen molecular (aer) în prezența acidului boric, care are rolul de a bloca cea mai mare parte din alcoolii formați în reacție sub formă de esteri borici rezistenți la oxidare, rezultă un „oxidat”, care, după separarea *n*-dodecanului nereacționat și hidroliza esterilor borici, urmată de separarea acidului boric, conține la un gram de substanță 6,16 mg oxigen carboxilic, 3,20 mg oxigen esteric (organic), 71 mg oxigen hidroxilic și 10,10 mg oxigen carbonilic. Considerând, pentru simplificare, că toate substanțele oxigenate rezultate din oxidare au 12 atomi de carbon în moleculă și știind că din 200 g *n*-dodecan oxidat s-au recuperat 124,4 g *n*-dodecan nereacționat și s-au obținut 67,8 g *n*-dodecanoli, să se calculeze:

- conversia utilă, conversia totală și randamentul în dodecanoli;
- compoziția în procente de masă a amestecului de compuși oxigenați;
- masele de compuși carbonilici, carboxilici și esterici care însoțesc cele 67,8 g *n*-dodecanoli.

Indicație: prin oxidarea *n*-dodecanului rezultă un amestec de *n*-dodecanoli izomeri, *n*-dodecanone izomere și esteri izomeri (cu formula C_nH_{2n+1}COO C_mH_{2m+1}, unde *n* + *m* = 11), funcție de locul în care carbocatenă este atașată de către oxigen.

***8.9.6.** Într-o instalație industrială de fabricare a anhidridei ftalice, *o*-xilenul este oxidat cu aer în fază gazoasă la o temperatură de 350—420°C, în prezența unui catalizator de oxid de vanadiu. În reactorul de oxidare se introduce în mod continuu un amestec obținut din 1104,17 kg·h⁻¹ vapori de *o*-xilen 96% și 20 000 Nm³·h⁻¹ aer și rezultă o masă de reacție gazoasă în care compușii cu carbon se găsesc în următoarea proporție, în procente de masă: 62,5% anhidridă ftalică, 8% anhidridă maleică, 21,5% dioxid de carbon și 8% oxid de carbon. Să se calculeze:

- raportul molar *o*-xilen : oxigen la intrarea în reactor, considerând că aerul conține 20% oxigen și 80% azot (în volume);
- raportul molar *o*-xilen oxidat la anhidridă ftalică: *o*-xilen oxidat la anhidridă maleică;
- conversia utilă, considerând o conversie totală de 100%;

d) debitul masic de anhidridă ftalică 99,7% obținută în final, dacă operațiile de separare din amestecul de reacție și de purificare prin distilare, produc pierderi de 5% (procente de masă).

Indicație: se vor considera patru reacții de oxidare: *o*-xilen \longrightarrow anhidridă ftalică, *o*-xilen \longrightarrow anhidridă maleică; *o*-xilen \longrightarrow dioxid de carbon, *o*-xilen \longrightarrow oxid de carbon.

8.10. REACȚIA DE HIDROGENARE-REDUCERE

8.10.1. Prin hidrogenarea catalitică cu hidrogen molecular a unei șarje de 282,8 kg amestec de acid oleic și acid stearic cu indicele de iod $I \cdot I_1 = 53,85$ se obține după separarea catalizatorului un produs cu indicele de iod $I \cdot I_2 = 4,47$. Știind că indicele de iod reprezintă masa în grame de iod adăugată la 100 g substanță să se calculeze:

a) compoziția în procente molare de acid oleic și acid stearic, a șarjei supuse hidrogenării;

b) concentrația în procente molare de acid oleic și acid stearic din produsul obținut;

c) masa hidrogenului consumat.

Indicație: $A_1 = 126,9$.

8.10.2. În procesul de hidrogenare a fenolului la ciclohexanol, în prezența unui catalizator pe bază de nichel, are loc și o reacție de dehidrogenare a ciclohexanolului cu formare de ciclohexanonă. Știind că se lucrează cu un raport molar fenol : hidrogen de 1:100, că tot fenolul reacționează și că doar 2,9% (procente molare) din hidrogen se consumă, să se calculeze:

a) raportul molar ciclohexanol:ciclohexanonă din produsul obținut;

b) debitul masic de fenol și debitul volumic total, în condiții normale, de hidrogen, necesare producerii unei tone de amestec de ciclohexanol și ciclohexanonă.

*8.10.3. Un amestec format din *n*-dodecanol (12C) și *n*-dodecanonă (12C) este hidrogenat în prezență de nichel, în vederea transformării cetonei în alcool, în condiții în care alcoolul nu se reduce.

În acest scop 1 756 g amestec, cu volumul de 1,5 l se introduc într-o autoclavă cu volumul de 11,5 l, temperatura fiind de 27°C. Apoi autoclava este pusă în legătură cu o butelie cu volumul de 40 l, care conține hidrogen, sub o presiune de 40 atm la temperatura de 27°C. După ce se stabilește o presiune de echilibru, se închide robinetul de alimentare cu hidrogen, se pornește agitarea și se încălzește autoclava la 150°C. După trei ore se oprește încălzirea și agitarea și după răcirea autoclavei la 27°C se constată că presiunea din interiorul său a scăzut la 19,9 atm. Se scoate masa de reacție din autoclavă, se separă catalizatorul și pe baza unei analize se constată că o parte din cetona nu s-a transformat în alcool. Cantitatea de oxigen din cetona netransformată care se găsește în 100 g amestec final de reacție este de 0,453 g. Se cere:

a) să se calculeze cantitățile (în moli) de *n*-dodecanonă și *n*-dodecanol din amestecul inițial;

b) să se calculeze randamentul hidrogenării.

Indicație: Se va considera că în autoclavă, după introducerea amestecului nu se găsește nici un gaz și că la 27°C presiunea vaporilor saturați de cetonă și alcool se poate neglija. În consecință, după ce se introduce hidrogenul presiunea va fi:

$$p_t = \frac{p_1 v_1 + p_2 v_2}{v_1 + v_2}$$

*8.10.4. Un procedeu industrial de fabricare a alcoolilor grași se bazează pe hidrogenarea esterilor butilici ai acizilor grași în prezența unui catalizator, pe bază de compuși ai cuprului, conform ecuației



Se hidrogenează prin acest procedeu un amestec ce cuprinde dodecanoat de butil și în părți egale undecanoat de butil și tridecanoat de butil, rezultând un amestec de alcooli care, după îndepărtarea butanolului, conține 77,4125% carbon. Admițând că randamentul hidrogenării a fost de 100% să se calculeze:

a) concentrația în procente de masă a celor trei esteri din amestecul inițial;

b) masa de hidrogen stoechiometric necesară hidrogenării unei tone din amestecul inițial;

c) masa de butanol care se poate teoretic recupera după hidrogenarea unei tone de amestec;

d) masa de alcooli grași (C_{11} — C_{13}) care se obțin dintr-o tonă de esteri butilici.

Indicație: întrucât masele moleculare ale celor trei alcooli grași au valori relativ apropiate, pentru a obține la punctul a) rezultate cât mai exacte, afectate de o eroare relativă de cel mult 0,5% este necesar ca valorile parțiale calculate să aibă șase cifre semnificative. La acest punct, se vor obține rezultate finale exprimate prin numere întregi.

8.10.5. Obținerea anilinei prin reducerea nitrobenzenului cu fier în prezența unui electrolit, clorură de fier (II), decurge conform ecuației globale:



Pentru fabricarea discontinuă a anilinei prin acest procedeu, la 1 000 kg soluție de clorură de Fe (II) cu concentrația în procente de masă de 12,7% se introduc 2 486,84 kg span de fier cu 95% fier și 1 845 kg nitrobenzen. Știind că randamentul de transformare a nitrobenzenului în anilină este de 97% și că prin operațiile de separare prin distilare a anilinei din masa de reacție, se obține o fracțiune numită anilină pură care conține 99,5% anilină și care de fapt cuprinde doar 90% din anilina rezultată, să se calculeze:

a) masa de acid clorhidric 30%, necesară preparării electrolitului pentru o șarjă;

b) excesul de fier în procente de masă;

c) masa de anilină 99,5% obținută din 1 845 kg nitrobenzen.

8.11. CHIMIZAREA UNOR MATERII PRIME NATURALE

8.11.1. Un gaz de sondă are următoarea compoziție în procente de volum: metan 50%, etan 20%, propan 15%, butan 10%, alți alcani 5%. Considerând că primii patru componenți dintr-o tonă de amestec, ar fi separați, fiecare în parte cu un randament de 82,2% și că după aceea ar fi transformați

metanul în acid cianhidric, etanul în oxid de etenă, propanul în izopropilbenzen și butanul în butadienă, cu randamente de 100% să se calculeze:

a) densitatea relativă, față de aer, a gazului de sondă, admitând formal că cei 5% alți alcani ar fi constituiți din hexan;

b) masele de produse obținute prin chimizarea componentelor gazului de sondă;

c) bilanțul carbonului pentru o tonă de gaz de sondă prelucrat.

8.11.2. Considerând că în anumite condiții de piroliză metanul s-ar descompune integral, pe două căi și că pe lângă negru de fum ar rezulta un amestec de acetilenă și hidrogen într-un raport molar de 3 : 17 să se calculeze:

a) conversia utilă a metanului în acetilenă;

b) volumul de metan, în condiții normale, necesar obținerii a 170 (Nm³) hidrogen.

*8.11.3. Prin piroliza metanului în condiții în care se poate considera că au loc doar două reacții paralele, cu formare de acetilenă, hidrogen și negru de fum, se obține un amestec de gaze, care conține în procente molare 20% metan nereacționat și are masa molară medie $\bar{M} = 8,4 \text{ kg} \cdot \text{kmol}^{-1}$. Să se calculeze:

a) conversia utilă a metanului în acetilenă;

b) masele de acetilenă și de negru de fum, care rezultă din 224 Nm³ de metan.

8.11.4. Într-o instalație de fabricare a acidului cianhidric prin amonoxidarea metanului, se lucrează cu un raport molar metan:amoniac de 1:1,05, metanul având o puritate de 98%. În aceste condiții din 59,43 Nm³ gaz metan se obțin 54 kg acid cianhidric. Să se calculeze:

a) masa de amoniac introdusă în reacție;

b) conversia utilă a metanului;

c) cantitatea de metan nereacționat;

d) compoziția în procente molare a amestecului rezultat din reacție, dacă reacția se realizează în prezența aerului, cu 20% oxigen și 80% azot, raportul molar metan : oxigen fiind de 1 : 1,2. Se va considera că impuritățile din gazul metan sînt formate din etan, care rămîne netransformat.

8.11.5. Pentru obținerea alcoolului metilic, un amestec de oxigen de carbon și hidrogen, în raport molar de 1 : 2, este introdus într-o autoclavă vidată, în care se găsește un catalizator pe bază de oxid de zinc și oxid de crom. Se încălzește apoi autoclava la 200°C, temperatura fiind menținută constantă. După atingerea echilibrului chimic se constată că presiunea este de 100 atm și că 60% din oxidul de carbon inițial a rămas netransformat. Să se calculeze K_p și K_c .

*8.11.6. Într-o instalație de fabricare continuă a acetilenei prin procedeul termooxidativ se obține o masă de reacție gazoasă care după îndepărtarea apei conține în procente de volum: 55,2% hidrogen, 26,88% oxid de carbon, 4,48% dioxid de carbon, 4,48% metan și 8,96% acetilenă. Totodată mai rezultă și negru de fum (carbon) într-un raport molar acetilenă: negru de fum de 10 : 1.

Considerînd pentru simplificare (care s-a avut în vedere și la indicarea compoziției masei de reacție uscate) că metanul și oxigenul au o puritate de 100 % să se calculeze:

a) cantitatea (kmol) de metan din care rezultă 4,4643 kmol amestec gazos uscat;

b) conversia metanului în acetilenă;

c) raportul molar $\text{CH}_4 : \text{O}_2$ la intrarea în reactor.

Indicație: pentru rezolvarea punctului a) se va întocmi bilanțul carbonului, iar pentru rezolvarea punctului c) se va ține seama și de bilanțurile hidrogenului și oxigenului, raportate tot la 4,4643 kmol amestec gazos. Corectitudinea rezultatelor obținute se poate verifica prin întocmirea bilanțului general de masă.

*8.11.7. Pentru a mări concentrația în hidrogen dintr-un amestec gazos care conține în procente de volum 35 % oxid de carbon, 35 % hidrogen, 25 % azot și 5 % dioxid de carbon, amestecul este supus conversiei cu abur, în vederea transformării oxidului de carbon în dioxid de carbon conform reacției:



după care se separă dioxidul de carbon.

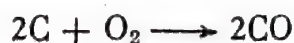
Știind că în condițiile în care se lucrează $K_p = 4,5$ și că în gazele rezultate din conversie, după îndepărtarea apei, concentrația oxidului de carbon în procente molare este de 3 % să se calculeze:

a) concentrațiile, în procente molare ale componentilor din gazele rezultate din conversie, după uscare;

b) cantitatea (kmol) de abur necesară pentru conversia unui volum de 100 Nm³ de amestec gazos inițial.

8.11.8. Prin adiția apei la etenă, în fază gazoasă și în prezența unui catalizator se obține etanol. Știind că raportul molar inițial etenă:apă este de 1:1 și că la presiunea de lucru de 200 atm $K_p = 3,8889 \cdot 10^{-3} \text{ atm}^{-1}$ să se calculeze conversia etenei la echilibru (se va considera că nu au loc reacții secundare și că toate substanțele sînt în stare gazoasă).

8.11.9. Prin gazeificarea unui cărbune cu aer (20 % oxigen; 80 % azot) și abur, se obține un amestec gazos format în procente de volum din 43,75 % oxid de carbon, 31,25 % hidrogen și 25 % azot. Considerînd pentru simplificare că au loc numai reacțiile



iar cărbunele conține 100 % carbon să se calculeze:

a) masa molară medie a amestecului gazos rezultat;

b) raportul molar abur:aer;

c) bilanțul general de masă dacă se supune gazeificării o tonă de cărbune.

*8.11.10. Un gaz de cocserie care conține 56% hidrogen, 25% metan, 8% oxid de carbon, 4% dioxid de carbon și 7% azot este folosit drept combustibil. Pentru ca arderea să fie completă se folosește un exces de aer de 10%. Se cere:

a) să se calculeze compoziția, în procente de volum, a gazelor rezultate din combustie, după îndepărtarea apei.

Se va considera că aerul conține 20% oxigen și 80% azot;

b) admitând că arderea ar avea loc într-un recipient închis neizolat termic, să se calculeze raportul dintre presiunea inițială și finală dacă $T_i = 300 \text{ K}$, iar după combustie $T_f = 600 \text{ K}$.

9.

PROBLEME RECAPITULATIVE DE CHIMIE ORGANICĂ

9.1. Prin analiza unei substanțe s-a constatat că aceasta conține 41,29% carbon, 3,45% hidrogen, 55,26% oxigen, are masa moleculară 116 și din punct de vedere funcțional este un acid carboxilic. Prin încălzire la 160°C din 116 g substanță se elimină 7,2 g apă. Să se stabilească ce componenți și în ce procente molare se găsesc în substanța analizată.

9.2. 18 l amestec de metan și etan, măsurați la 54,6°C și 2 atm, se trec printr-un tub de combustie, peste oxid de cupru, rezultând 64,285 g apă. Să se calculeze, în procente de volum, compoziția amestecului de gaze.

9.3. Prin tratarea iodurii de etilmagneziu cu o aldehydă (A) și hidroliza produsului obținut, rezultă o substanță (B). Prin deshidratarea lui (B) se formează (C) și (D), compuși organici care reacționează cu acidul bromhidric conducând la o substanță (E). Aceasta, printr-o reacție Würtz (cu sodiu) trece în 3,4 dimetil hexan. Să se stabilească formulele substanțelor (A)...(E) și să se indice substanțele care prezintă izomerie geometrică sau optică.

9.4. Prin adiția acidului hipocloros la o alchenă cu o structură simetrică, se obține o substanță care conține cu 5,99% mai puțin hidrogen, față de alchenă. Se cere:

a) să se stabilească formula brută moleculară a alchenei și să se indice formulele de structură ale izomerilor acesteia;

b) să se indice formulele de structură ale izomerilor optici ai substanței rezultate prin adiția acidului hipocloros la alchenă.

9.5. Un acid monocarboxilic saturat, care conține 40% carbon este transformat într-un ester, care conține cu 27,61% mai mult carbon. Știind că pentru esterificare s-a folosit un alcool monohidroxic ciclic saturat care nu conține atomi de carbon primari, să se stabilească formula de structură a esterului.

9.6. Un amestec gazos cu volumul de 10^{-4} Nm^3 , care conține o alchină A și o alchenă B aflate în raport molar $A:B = 2:3$, se supune combustiei complete rezultând $4,6 \cdot 10^{-4} \text{ Nm}^3$ dioxid de carbon. Alchina A nu reacționează cu sodiul. Alchena B are un atom de carbon în plus față de alchina A. Prin hidrogenarea alchenei B se obține un alcan ramificat C, iar prin adiția apei la B rezultă un compus D, care oxidat, în condiții normale de obținere a compuşilor carbonilici, trece în substanța E, ce nu reacționează cu reactivul Eehling. Să se stabilească formulele de structură ale substanțelor A, B, C, D și E.

9.7. Pentru a stabili compoziția unui amestec de propan și propenă, acesta a fost amestecat cu aer, într-o proporție care să asigure un exces pe

oxigen de 10 % și a fost supus combustiei. După răcirea gazelor de ardere la 20°C s-a constatat că ele conțin în procente de volum 12,5 % dioxid de carbon. Să se calculeze, în procente de volum, compoziția amestecului de propan și propenă.

Se va considera că aerul conține 20 % oxigen și 80 % azot.

*9.8. Într-un experiment efectuat în vederea obținerii acetatului de etil s-a folosit alcool etilic 95 % și acid acetic 98 %, într-un raport molar alcool:acid de 3:1. După atingerea echilibrului s-a separat cantitativ catalizatorul și apoi masa de reacție a fost supusă distilării, obținându-se o fracțiune care conține în procente de masă 93 % ester, 2 % alcool și 5 % apă. Știind că în această fracțiune se găsește 95 % din esterul rezultat din reacție și că în condițiile în care s-a atins echilibrul $K_c = 4$ să se calculeze:

a) randamentul esterificării;

b) masa fracțiunii cu 93 % ester, care s-a obținut din 244,9 g acid acetic 98 %.

9.9. Un alcool monohidroxilic saturat aciclic, care conține 60 % carbon este folosit la o esterificare. Știind că la începutul reacției raportul molar acid acetic:alcool este de 1:1 și că după separarea catalizatorului amestecul de echilibru conține în procente de masă 20 % acid acetic, se cere:

a) să se stabilească formula de structură a alcoolului, ținând seama și de faptul că prin oxidare trece într-o aldehydă;

b) să se calculeze conversia alcoolului în ester;

c) să se calculeze constanta de echilibru K_c .

9.10. Prin piroliza etanului rezultă ca produs principal etena (cca 75 %), alături de hidrogen, metan, propenă și alte hidrocarburi. Considerînd pentru simplificare că ar avea loc o singură reacție și anume:



să se stabilească o relație pentru calculul conversiei etanului în etenă, în funcție de K_p și p .

9.11. O pompă alimentează o instalație cu o soluție apoasă de alcool etilic cu concentrația de 50 % (procente de masă). Știind că dacă amestecăm 50 g alcool etilic pur cu 50 g apă se obține o soluție al cărei volum este cu 4,116 cm³ mai mic față de suma volumelor alcoolului și apei luate separat, să se calculeze debitul volumic al pompei corespunzător unui debit masic de 10 kg·s⁻¹. La temperatura de lucru densitatea alcoolului este $\rho_1 = 793,6 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, iar densitatea apei este $\rho_2 = 999,1 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

Indicație: densitatea soluției de alcool 50 % se va calcula din relația

$$\rho = \frac{m_1 + m_2}{V_1 + V_2 - \Delta V} = \frac{m_1 + m_2}{\frac{m_1}{\rho_1} + \frac{m_2}{\rho_2} - \Delta V}$$

9.12. Într-un vas închis cu volumul de 1 l se găsesc 0,2 mol dintr-un amestec de două substanțe în stare gazoasă.

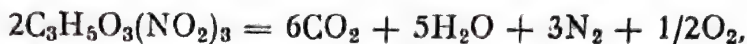
Prin încălzirea vasului în vederea producerii reacției între cele două substanțe, în momentul în care se atinge o presiune de $8,31 \cdot 10^5 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$, vasul se sparge, fără ca reacția să fi avut loc.

Admițind că are loc o destindere adiabatică a amestecului de gaze, însoțită de efectuarea unui lucru mecanic de 831 J, să se calculeze temperatura finală a amestecului. Gazele se vor considera perfecte.

Indicație: variația energiei interne este

$$\Delta U = \frac{3}{2} n \cdot R \cdot \Delta T = -L.$$

9.13. Să se calculeze presiunea exercitată de gazele rezultate în momentul exploziei trinitratului de glicerină, care decurge conform ecuației



dacă temperatura gazelor este de 2 826 K, iar densitatea trinitratului de glicerină este de 1 600 kg·m⁻³.

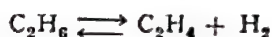
Indicație: Se va considera că volumul ocupat de gaze în momentul exploziei este egal cu volumul trinitratului de glicerină.

9.14. Prin piroliza etanului, în anumite condiții se obține un amestec gazos, care conține în procente de volum 35,48 % etenă, 82,26 % hidrogen, precum și metan și etan. Să se calculeze:

a) concentrația metanului și concentrația etanului din amestec (în procente de volum);

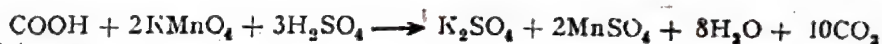
b) conversia utilă în etenă.

Indicație: se va considera că au loc două reacții în paralel:



*9.15. Pentru analiza unui amestec format din acid oxalic cristalizat cu două molecule de apă și oxalat acid de sodiu, se cîntăresc două probe, fiecare cu masa de 0,5 g și se dizolvă în apă.

Una din ele este titrată cu 28,82 ml soluție de hidroxid de sodiu 0,2 *m*, iar cealaltă este titrată cu 83,53 ml soluție de permanganat de potasiu 0,1 *n*, în prezența acidului sulfuric. Să se calculeze compoziția în procente de masă a amestecului analizat, considerînd că ar putea conține și o impuritate, inertă însă față de soluțiile cu care se fac cele două titrări.



Indicație: 5 |
COOH

*9.16. Gazele calde rezultate dintr-o combustie conțin în procente molare 28,07 % dioxid de carbon, 3,51 % azot, 15,79 % oxigen și 52,63 % apă (vapori). Știînd că ele provin din arderea unui amestec de metan, etenă, hidrogen și azot într-un volum dublu de oxigen față de volumul amestecului, să se calculeze:

a) densitatea, în condiții normale, a gazelor rezultate din combustie;

b) compoziția în procente molare a amestecului de metan, etenă, hidrogen și azot;

c) excesul de oxigen în procente, față de volumul teoretic necesar arderii.

***9.17.** În cadrul analizei unei grăsimi s-au efectuat următoarele determinări:

— pentru neutralizarea acizilor liberi, considerați saturați, o probă de grăsime cu masa de 2,603 g s-a titrat cu o soluție de hidroxid de sodiu 0,1 *n*, consumându-se 3,5 ml;

— pentru saponificarea grăsimii, la o probă cu masa de 1,115 g s-au adăugat 10 ml soluție de hidroxid de sodiu 1,5 *n* și 10 ml etanol, ca solvent, amestecul fiind încălzit la fierbere timp de o oră.

După răcire, excesul de hidroxid de sodiu a fost neutralizat cu 11,1 ml soluție de acid clorhidric 1 *n*.

— pentru dozarea dublelor legături s-a folosit metoda adiției iodului, constatându-se că la 0,5272 g grăsime se adăunează 0,15 g iod.

Se cere:

a) să se calculeze conținutul, în procente de masă, de acizi liberi din grăsime, considerând că amestecul lor are o masă molară medie $\bar{M} = 267 \text{ kg} \cdot \text{kmol}^{-1}$;

b) să se calculeze masa molară medie a gliceridelor din grăsime;

c) să se stabilească raportul molar al acizilor din care provin gliceridele grăsimii, știind că aceștia pot fi: acid palmitic, acid stearic, acid oleic.

***9.18.** Într-unul din procedeele continue, aplicate industrial, pentru obținerea acrilonitrilului prin amonoxidare se introduce în reactor, care conține un strat fix de catalizator pe bază de oxizi de molibden, vanadiu și bismut, un amestec format din propenă, amoniac, aer și apă-vapori, în raport molar de 1:1:7,5:15, procesul având loc la cca 500°C. Gazele de reacție, care conțin acrilonitril, reactanți netransformați și produse secundare (acetonitril, acid cianhidric, compuși carbonilici și carboxilici, azot, apă și dioxid de carbon) se răcesc și se spală cu acid sulfuric pentru recuperarea amoniacului sub formă de sulfat de amoniu. Apoi, printr-o primă distilare, în care se separă 90 % din acidul cianhidric, se obține acrilonitrilul brut, care conține în procente de masă 90 % acrilonitril, 5 % acetonitril, 1 % acid cianhidric, 3 % apă și 1 % alte produse de reacție. Prin continuarea purificării se obține acrilonitrilul de puritate 99,6 %. Știind că dintr-o tonă de propenă se obțin 950,2 kg acrilonitril 99,6 % se cere:

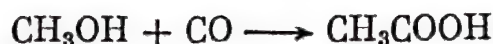
a) să se scrie ecuațiile reacțiilor globale de formare a acidului cianhidric, a acetonitrilului și a dioxidului de carbon;

b) să se calculeze masele de propenă, amoniac, aer și apă necesare pentru producerea unei tone de acrilonitril 99,6 % (consumuri specifice);

c) să se calculeze conversia utilă;

d) să se calculeze masele de acid cianhidric și acetonitril care se formează la producerea unei tone de acrilonitril 99,6 %.

9.19. Un procedeu modern de fabricare a acidului acetic se bazează pe carbonilarea metanolului, care decurge conform ecuației globale



la o temperatură de 200—230°C, o presiune de 20—28 atm și în prezența unui catalizator pe bază de rodiiu. Știind că 98 % din cantitatea de metanol și 90 % din cantitatea de oxid de carbon se transformă în acid acetic, care se obține, după purificare, cu o concentrație de 99,9 % să se calculeze:

a) raportul molar metanol: oxid de carbon la începutul reacției;

b) compoziția, în procente molare, a amestecului rezultat din reacție;

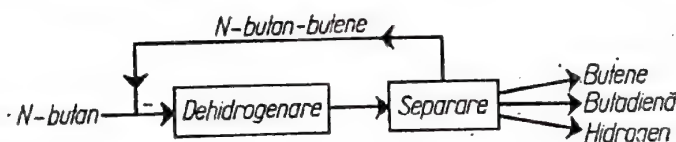
c) masele de metanol și oxid de carbon necesare fabricării unei tone de acid acetic 99,9% (consumuri specifice).

*9.20. Un brevet de fabricare a unui detergent prevede următoarele operații: se alchilează 65 kg benzen cu 31 kg dodecanoli secundari în prezența a 65 kg acid sulfuric 100%. În continuare, se îndepărtează benzenul nereacționat și se adaugă 100 kg acid sulfuric cu 20% trioxid de sulf, care sulfonează alchilatul, format numai din monododecilbenzen și sulfatează alcoolul nereacționat. Prin diluarea masei de reacție se separă două straturi și astfel se poate îndepărta cea mai mare parte din acidul sulfuric, sub forma unei soluții cu concentrația de 65%.

Urmează operația de neutralizare până la $pH = 7$ a stratului care conține amestecul de acid dodecilbenzensulfonic, sulfat acid de dodecilbenzen și acid sulfuric cu 100 kg soluție de hidroxid de sodiu 20%. Din masa neutră rezultată, se separă prin extracție 6,578 kg dodecilbenzen (nesulfonat) și după îndepărtarea apei se obțin 71 kg produs final (detergent), care conține dodecilbenzensulfonat de sodiu, dodecilsulfat de sodiu și 36% (în procente de masă) sulfat de sodiu. Considerând că după sulfonare-sulfatare nu rămâne alcool nereacționat, să se calculeze:

- concentrația, în procente de masă, de dodecilbenzensulfonat de sodiu și dodecilsulfat de sodiu din produsul final;
- masa de benzen recuperat;
- masa de apă care trebuie adăugată după faza de sulfonare-sulfatare, pentru a permite formarea și separarea unui strat de acid sulfuric cu concentrația de 65%.

*9.21. Într-o instalație cu funcționare continuă de dehidrogenare catalitică a *n*-butanului, la o temperatură de 600°C se realizează o serie de operații, care pot fi reprezentate prin următoarea schemă simplificată:



Considerând că în reactorul de dehidrogenare se introduce *n*-butan proaspăt cu un debit de $100 \text{ kg} \cdot \text{min}^{-1}$ și un amestec recirculat de *n*-butan și butene, că tot butanul proaspăt este dehidrogenat la butene și butadienă și că din reactor iese un amestec care conține butene, butadienă, 1,076% hidrogen, 45,488% *n*-butan (în procente de masă) și are debitul de $512,5 \text{ kg} \cdot \text{min}^{-1}$, să se calculeze:

- compoziția în procente de masă a amestecului de *n*-butan și butene care se recirculă;
- compoziția în procente de masă a amestecului de *n*-butan și butene, care se introduce în reactor;
- debitele masice de butadienă și butene ieșite din instalație;
- conversia utilă în butadienă;
- masa molară medie a amestecului de gaze care ies din reactor;
- raportul dintre presiunea finală și presiunea inițială a gazelor din reactor, dacă s-ar lucra discontinuu, masa șarjei fiind de 512,5 kg. Ce concluzii se pot desprinde în legătură cu presiunea la care trebuie efectuată dehidrogenarea?

RĂSPUNSURI LA PROBLEME

1. RELAȚII ÎNTRE STRUCTURA ȘI PROPRIETĂȚILE SUBSTANȚELOR ANORGANICE

1.2. $A = 197$; $Z = 79$. Conductibilitatea electrică are valoare foarte ridicată, pentru că banda de valență este semiocupată cu electroni.

1.3. $Z_3 = 27$; $10a + 4 - 40 - a = 27$; $a = 7$; $Z_1 = 74$; $Z_2 = 47$. W are punctul de topire maxim, iar Ag are conductibilitatea cea mai mare.

1.4. O^{+2} ; O_3^{2-} ; O^{2-} și O^{-2} .

1.5. SO_2 , H_2SO_3 , HSO_3^{-1} .

1.7. Covalența maximă pentru atomul de azot este 4, ținând cont de orbitalii de valență.

1.8. $MnSO_4 + 2NaNO_3 + 2Na_2CO_3 \longrightarrow Na_2MnO_4 + 2NaNO_2 + 2CO_2 + Na_2SO_4$.

1.10. 5. Cr^{+3} ; 10. Cr^{+6} .

1.13. $6,66 = \frac{100(2n + 2)}{14n + 16}$; $n = 1$; CH_3COOH . $C^{-1} \longrightarrow C^{-1} \longrightarrow C^{+1} \longrightarrow C^{+3}$;

$CH_4 \longrightarrow C_2H_2 \longrightarrow CH_3CHO \longrightarrow CH_3COOH$.

1.14. a) Soluția de H_2SO_4 oleum conține $8 + 2,45$ g $H_2SO_4 = 10,45$ g. Din relația $\frac{10,45}{2 \cdot 98} = \frac{0,639}{A}$, rezultă $A = 12$. $m_{H_2O} = m_{soluție} - m_{H_2SO_4} + m_{H_2O}$ ce reacționează cu SO_3 ;

$m_{H_2O} = 10,9$ g.

1.15. $a = FeS_2$; $b = Fe_2O_3$; $d = FeCl_3$; $e = Fe(SCN)_3$; $f = FeCl_2$; $y = Fe$; $m_{Fe} = 0,05$ moli $\longrightarrow 0,05$ moli $FeCl_2$; $m_{H_2O} = 93,65$ g; $m_{HCl} = 3,65$ g; $C_{HCl} = 3,75\%$.

1.16. a) N_2O_5 ; b) existența electronilor necuplați.

1.17. Din regula echivalențelor se determină că metalul este Be; $BeCl_2$ legătură covalentă nepolară; hibridizare sp ; $X_B > X_{Be} > X_{Li}$; $I_{Be} > I_B > I_L$.

1.19. $m = CuCO_3$; $d = CO_2$; $b = CuO$; $a = Cu$; $g = HNO_3$; $f = Cu(NO_3)_2$; $e = Cu(OH)_2$.

1.20. $X = Li$; $Y = O_2$; $Z = N_2$.

1.21. Pentru elementul cu caracter mai slab electronegativ se notează masa atomică A și valența n , iar pentru elementul mai electronegativ masa atomică va fi $A + 1$ și valența $n - 1$. Se rezolvă sistemul:

$$\begin{cases} 7,353 (2A + 2n) = 100 (2n - 1) \\ \frac{A + 1}{n - 1} = 16. \end{cases} \quad \text{PH}_3; \text{H}_2\text{S}.$$

1.22. Se notează $x = \text{moli H}_2$ și $y = \text{moli Cl}_2$, $a = \text{moli H}_2$ transformați. La sfârșitul reacției amestecul final conține $y - a + x - z = z + v$ moli, iar procentul de HCl va fi dat de relația

$$40 = \frac{100 \cdot 2a}{x + y}, \text{ și procentul de hidrogen } \frac{2(x - a)}{2x} = \frac{20}{100}.$$

Folosind cele 2 relații se determină compoziția volumică a hidrogenului $\frac{x}{x + y} \times 100 = 25\%$.

1.23. Hidrogenul se află în exces. Amestecul final participă la reacția cu Fe; deci 1 kmol H_2 corespunde la 2 kmoli de HCl ce s-au format dintr-un kmol $\text{Cl}_2 = 40\% \text{ Cl}_2$.



În prima reacție s-au transformat 15,4 l CH_4 și au rezultat 46,2 l H_2 . În a doua reacție s-au transformat 6,9 l CH_4 și au rezultat 27,6 l H_2 . $\eta = \frac{15,4}{22,3} \cdot 100 = 69,05\%$.

1.25. a) Se notează cu v , numărul total de moli de CH_4 . Numărul de moli se participă la cele 2 transformări este $\frac{5}{8} v$, deci restul $\frac{3}{8} v$ produce o presiune în recipient de 4,6125 atm. Aplicând

legea generală $P \cdot V = \frac{3}{8} v RT$ se determină $v = 500$ moli CH_4 . În prima transformare

participă 125 moli și în transformarea a doua participă 187,5 moli. $6 \text{ CH}_4 + 11 \text{ O}_2 \longrightarrow$

$2\text{CO} + 4 \text{ CO}_2 + 12 \text{ H}_2\text{O}$. Numărul total de moli din amestec: $\frac{125 \cdot 2}{6}$ moli CO; $\frac{125 \cdot 4}{6}$ moli

CO_2 și $\frac{125 \cdot 11 \cdot 4}{6}$ moli $\text{N}_2 = \frac{6250}{6}$ moli.

$$\bar{M} = \frac{250 \cdot 28 + 500 \cdot 44 + 5500 \cdot 28}{6250} = 29,28$$

b) H_2O are caracter amfoter și poate reacționa cu oxizi bazici și cu oxizi acizi.

1.26. La anod s-au depus 10 echivalenți de hidrogen și atunci la catod se depun 70 g metal. Un echivalent de metal = 7 g, deci metalul este litiul; LiH legătură ionică, LiH are caracter reducător.

1.27. a) $\frac{E_1}{8} = \frac{100 - 22,2}{22(2)}$, $E_1 = 28$; $E_2 = 18$, (6). $m = 1,5 n$. $n = 2$; $m = 3$. $E_1 = \frac{A}{2}$

$A = 56$; metalul este Fe. c) Fericianura de K este paramagnetică datorită electronului necuplat.

1.28. 17,92 l.

1.29. a) 1,45; b) 71,4% Fe; 28,6% O; c) 76,53 l H₂; d) 25,2 ml H₂O.

1.30. x = moli Fe₂O₃; y = moli CaO; z = moli MgO. $x:y:z = 1:2:3$.

1.31. Dacă se notează cu x masa de cupru inițial, masa oxigenului va fi $\frac{x \cdot a}{100}$ g; masa de

cupru ce reacționează va fi $\frac{2 \cdot 64 \cdot x \cdot a}{100 \cdot 32} = \frac{1}{25} \cdot x \cdot a$. a) Procentul de cupru oxidat $P = 4 a$.

$$a = \frac{100}{4} = 25\%; \quad b) \quad 80 = 4 a; \quad a = 20\%.$$

1.32. Dacă nu se solubilizează reziduul metalic înseamnă că un metal este inactiv, deci 5,76 g reprezintă metalul inactiv și 5,6 g reprezintă masa metalului activ. Din relațiile:

5,76 (16 + A) = 7,2 A și 5,6 (16 + A') = 7,2 A', rezultă că cei doi oxizi sînt CuO, FeO.

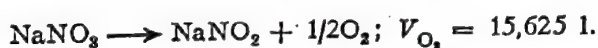
1.33. Y este HgO; moli HgO = 21 : 11,2 = 1,875.

1.34. K.

1.37. 36 g SO₃; 4,5 g H₂O reacționează cu 20 g SO₃; final (220,5 + 24,5) g H₂SO₄ pur,

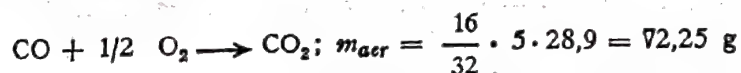
16 g SO₃; raport molar 1; 12,5 oleum 6,13% SO₃ liber.

1.38. $\eta = \frac{62,5}{70} \cdot 100 = 89,3\%$; $2 \text{ NO}_2 + 2 \text{ NaOH} \longrightarrow \text{NaNO}_3 + \text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$



1.39. $4 \text{ C} + 3 \text{ O}_2 \longrightarrow 2 \text{ CO} + 2 \text{ CO}_2$ $V_{\text{aer}} = 5880 \text{ m}^3$; $m = 7586,25 \text{ kg}$.

1.40. $\text{CO}_2 + \text{Ca(OH)}_2 \longrightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Formindu-se 2 moli CaCO₃ înseamnă că amestecul conține 2 moli CO₂ și 1 mol CO (33,3%).



1.41. x = moli CO₂; y = moli CO. Se rezolvă sistemul:

$$\begin{cases} x + y = 10 \\ x + y + \left(10 - \frac{y}{2}\right) = 17 \end{cases} \quad \begin{cases} y = 6 \text{ (60\%)} \\ x = 4 \end{cases}$$

$$\rho = \frac{\bar{M}}{22,4}; \quad \bar{M} = \frac{6 \cdot 28 + 4 \cdot 44}{10} = 34,4; \quad \rho = 1,5357 \text{ g/l.}$$

1.43. Compusul SO₃; $\eta = \frac{2a \cdot 80}{233a} \cdot 100 = 68,669\%$.

1.44. X = Ca; c = H₂O; m = H₂; n = Na₂CO₃; a = O₂; d = NH₃; p = CaCO₃. Electroliza în topitură demonstrează caracterul de legătură ionică.

1.45. NaOH : KOH = 0,285.

1.46. 6,175 g.

1.48. 24 g Fe₂O₃.

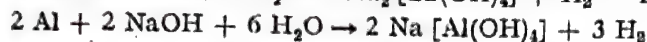
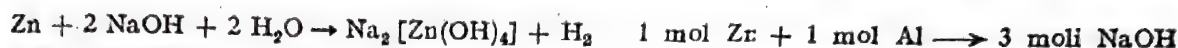
1.49. 93,3% Fe (fontă).

1.50. Reziduu este Cu.

$$\begin{cases} \frac{3}{2}x + y = 0,35 & \text{Al: Cu: Zn} = 1:2:4 \\ 27x + 65y = 28,7 \end{cases}$$

1.52. a) 4 g = 0,1 moli; $M = 40 \rightarrow \text{NaOH}$; b) $m_{\text{HCl soluție}} \approx 3,52 \text{ g}$.

1.53. Se ține cont să soluția nou formată este: $200 + x \text{ g Na} - \frac{x}{23} \text{ g H}_2$; $x \text{ Na} = \frac{2300}{78} \text{ g}$.



$m_{\text{sol.NaOH}} = 228,2 \text{ g}$; $m_{\text{NaOH}} = 91,826 \text{ g}$; $m_{\text{aliaj}} \sim 70 \text{ g}$.

1.54. Din legea echivalențelor rezultă $\text{Al}(\text{OH})_3$; reacția cu HCl și cu NaOH.

1.55. $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$, acid tiosulfuric.

1.56. $\text{Cu} : \text{Mg} = 1 : 1,5$.

1.58. $C_m = 0,05 \text{ molar}$.

1.59. Raportul de masă = 3 : 1; $V = 15,8 \text{ l clor}$.

1.60. $m_{\text{HA}} = 31,5 \text{ g}$; $1 E = 63$; HNO_3 ; Reacții cu S, C, H_2S .

1.61. Se determină V_{NaOH} în exces folosind legea echivalențelor: $\frac{E_{\text{HCl}}}{E_{\text{NaOH}}} = \frac{V_1 T_{\text{HCl}}}{V_2 T_{\text{NaOH}}}$;

$T = \frac{n \cdot E}{1000} \cdot V_2 = 15 \text{ ml}$, deci V_{NaOH} ce reacționează cu SO_3 este 25 ml; $m_{\text{SO}_3} = 0,02 \text{ g}$;

$m_{\text{S}} = 0,008 \text{ g}$; $Cp\% = 0,4$.

1.62. Cantitatea totală de $\text{H}_2\text{SO}_4 = 392 \text{ kg}$; $392 = 100 + \frac{80 S_1}{100}$; $S_1 = 365 \text{ kg}$; cantitatea

de soluție = 965 kg; $Cp = \frac{39200}{965} = 40,62 \%$

1.63. $n_{\text{HNO}_3} = 0,5 \text{ moli}$; $m_{\text{NaNO}_3} = 42,5 \text{ g}$; $m_{\text{H}_2\text{O}} = 9 + 168,5 = 177,5 \text{ g}$; masă de sare necesară formării unei soluții saturate: $\frac{100}{177,5} = \frac{85}{t}$; $t = 150,875 \text{ g NaNO}_3$.

Masa sării adăugată = $150,875 - 42,5 = 108,375 \text{ g}$.

1.64. Determinarea excesului de AgNO_3 din legea echivalențelor:

$$\frac{E_{\text{AgNO}_3}}{E_{\text{NH}_4\text{SCN}}} = \frac{m_{\text{AgNO}_3}}{m_{\text{NH}_4\text{SCN}}} = \frac{V_1 \cdot T_1}{V_2 \cdot T_2}; \quad V_1 = 10,2 \text{ cm}^3$$

AgNO_3 ce reacționează cu $\text{NaCl} = 20 - 10,2 = 9,8 \text{ cm}^3 = V_2$.

$$\frac{E_{\text{NaCl}}}{E_{\text{AgNO}_3}} = \frac{m}{V_3 \cdot T_1}; \quad m_{\text{NaCl}} = \frac{58,5 \cdot 9,8}{10^4} \text{ g}$$

$$m_{\text{NaCl}} \text{ din balon} = \frac{250 \cdot 58,5 \cdot 9,8}{10^5};$$

$$C_{\text{NaCl}} = \frac{1,43325 \cdot 1000}{5} = 286,65 \text{ g/l}; \quad m = n = \frac{286,65}{58,5} \sim 4,9$$

1.66. Se notează masa impurităților cu x și se determină valoarea din relația $\frac{100}{48,26} = \frac{184 + x}{2 \cdot 44 + \frac{x}{2}}$; $x = 45,885$ g; $\frac{229,885}{100} = \frac{184}{p}$; $p = 80,03\%$.

1.67. Neutralizarea în prezența fenolfaleinei duce la determinarea masei x_1 de $\text{Na}_2\text{CO}_3 = \frac{106 \cdot 6}{1000} \cdot 10 = 6,36$ g; V_{HCl} ce neutralizează $x_1 = 12$ ml, deci pentru NaHCO_3 , $V_{\text{HCl}} = 1$ ml; $x_{\text{NaHCO}_3} = 0,84$ g. $Cp_{\text{NaHCO}_3} = 11,7\%$.

1.68. Reacția nu-i totală; se notează cu x , masa NaHCO_3 ce se transformă. $\frac{106x}{2 \cdot 84} + 168 - x + 32 = 169$; $x = 84$. Amestecul final = 84 g NaHCO_3 (49,7%); 53 g Na_2CO_3 (31,4%) și 32 g impurități (18,9%).

1.69. $V_{\text{HCl}} = 100$ ml; 0,143 m NaCl.

1.70. Se calculează randamentul reacției: $n = \frac{80}{106}$; $V_{\text{CO}_2} = 11,2 \cdot \frac{80}{106}$; $m_{\text{NaOH}} = \frac{3 \cdot 200}{106}$;

$m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 40$ g; $m_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{720}{106}$ g; $m_{\text{soluției}} = \left(240 + \frac{720}{106}\right) + 40 + \left(60 - \frac{3 \cdot 200}{106}\right)$
 $C_p\% = 12,634\%$.

1.71. a g H_2SO_4 40% conțin 0,4 a g H_2SO_4 concentrat, care vor reacționa cu 0,138 a g NH_3 . Rezultă 0,538 a g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Apă în soluție 0,6 a g + 0,552 a g (bază). Total 1,69 a g soluție, concentrație 31,81%.

1.72. a) $\frac{E_H}{E_x} = \frac{\% \cdot H}{\% X}$; $\frac{E_x}{E_M} = \frac{Y \cdot H}{\% M}$; $E_M = 23$; M = sodiu; X = sulf

$c = \text{H}_2\text{S}$; $i = \text{Na}_2\text{S}$; $k = \text{Na}_2\text{SO}_4$; $e = \text{H}_2$; $d = \text{Cl}_2$; $g = \text{NaHS}$;

$f = \text{NaOH}$; $e = \text{SO}_2$; $a = \text{FeS}$; $b = \text{FeCl}_2$; $h = \text{H}_2\text{SO}_4$.

b) $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{S} + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$; 0,5 moli H_2S ; $V = 580$ ml sol.

c) NaHS : 41,07 % Na; 1,78 % H; 57,15% S.

1.73 $\text{Na}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{S}$; $\text{Na}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{S} + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
 9,6 g S \rightarrow 0,3 moli \rightarrow 0,3 moli SO_2 ; 0,1 moli H_2S ; 0,4 moli Na_2S ; 75%

1.74. În 100 g amestec se găsesc 6,98 g H, restul C și S; notînd $x = \text{nr. moli de } \text{H}_2\text{S}$, $y = \text{nr. mol de } \text{C}_2\text{H}_2$: $6,98 (34x + 26y) = 100 (2x + 2y)$ și respectiv $93,02 (34x + 26y) = 100 (32x + 24y)$; $x = 1$, $y = 2$; raport 1 : 2.

1.75. $\frac{E_S}{E_{\text{Cu}}} = \frac{20}{80}$ $E_{\text{Cu}} = 64 \rightarrow$ valența 1; Cu_2S . $\text{Cu}_2\text{S} + 2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CuO} + \text{SO}_2$

1.76. $\text{NaNO}_3 \rightarrow \text{NaNO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$; $8,5 - x + 1,5 + \frac{69x}{85} = 8,572$; $x = 7,586$, $\eta = 89,25\%$; $2\text{NO}_2 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{NaNO}_3 + \text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$; $\text{NaNO}_3 = \text{oxidant}$.

1.77. Se calculează 0,2 E de bază ce vor neutraliza 0,2 E_{acid}. $M_{\text{acid}} = 100,5$; HClO_4 ; $2\text{KClO}_3 + 3\text{S} = 2\text{KCl} + 3\text{SO}_2$

1.78. KCl, CaCl_2 . Higroscopicitatea CaCl_2 se datorează presiunii de vapori a sării, mai mică decît presiunea vaporilor de apă.

1.80. Substanța $B = H_2O$; deci una din săruri este acidă și un mol de apă se va obține din 2 moli sare; $M = 84$. Sarea nu poate fi decât $NaHCO_3$. Natura radicalului acid se poate determina și din datele obținute la descompunerea celeilalte sări. $NaHCO_3$; $MgCO_3$.

2. TERMODINAMICA CHIMICĂ

2.1. INTRODUCERE ÎN TERMODINAMICA CHIMICĂ

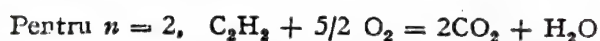
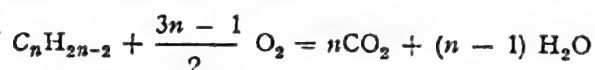
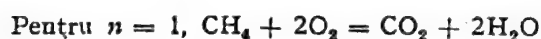
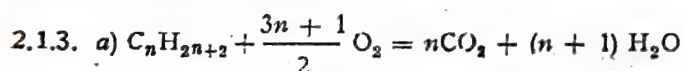
2.1.1. a) Datorită acumulării permanente a dioxidului de carbon în atmosfera terestră planeta se încălzește ca o seră, deoarece se creează „un ecran” care permite radiațiilor solare să pătrundă dar mai puțin sau aproape deloc să iasă radiațiile reflectate de suprafața Pământului.

b) $Q = 284 \cdot 10^{11} \text{ moli} \cdot 392,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \approx 111 \cdot 10^{14} \text{ kJ}$.

$$2.1.2. \frac{m_1}{\Delta m} = \frac{7 \cdot 10^{15} \text{ kg}}{3 \cdot 10^{12} \text{ kg}} = 2, (3) \cdot 10^3 \text{ ani};$$

$$\frac{m_2}{\Delta m} = \frac{392,85 \cdot 10^9 \text{ kg}}{3 \cdot 10^{12} \text{ kg}} = 0,13 \text{ ani} = 47 \text{ zile}$$

După toate probabilitățile cifrele rezultate din calcul nu pot fi adevărate. În primul rînd nu pot fi evaluate exact rezervele iar în al doilea rînd consumul de materiale combustibile diferă de la un an la altul.



b) $213 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ pentru CH_4 , $313,6 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ pentru C_2H_2 , $36,5 \cdot 10^6 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$ pentru antracit, iar pentru uilă $33,5 \cdot 10^6 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$.

c) Uilă, antracit, acetilenă și metan.

2.1.4. Sistemul este o porțiune de substanță, iar faza o porțiune dintr-un sistem. Considerînd sistemul și faza ca fiind mulțimi și notîndu-le cu A respectiv cu B , între ele va exista relația de incluziune $B \subset A$. Grafic, mulțimea ce reprezintă faza o figurăm printr-un cerc mai mic. Ea este inclusă în mulțimea ce reprezintă sistemul, figurată printr-un cerc mai mare, concentric cu primul.

2.1.5. Intersecția conduce la o fază iar reuniunea la un sistem, care practic s-ar putea realiza amestecînd sistemul bifazic cu cel trifazic.

$$2.1.8. 26\,602,065 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}.$$

$$2.1.9. 84\,285 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-3}.$$

2.1.10. metan/hidrogen = 0,375.

2.1.12 a) $\text{CaCO}_3 \longrightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$

$\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Ca(OH)}_2$; $\text{CaO} + 3\text{C} \longrightarrow \text{CaC}_2 + \text{CO}$

$\text{CaC}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Ca(OH)}_2 + \text{C}_2\text{H}_2$; $\text{C}_2\text{H}_2 + 5/2\text{O}_2 \longrightarrow 2\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

b) Sînt endoterme prima și a treia reacție, iar a doua, a patra și ultima sînt exoterme.

c) 900°C, 2 500°C și 3 000°C.

2.1.13. a) FeS. b) Fe/S = 1,75. c) Raportul rezultă din reacția de combinare și dacă el nu se respectă, atunci unul din cele două elemente va rămîne în exces. d) $Q_1 \ll Q_2$. e) Fiindcă nu s-au amestecat 56 g Fe cu 32 g S.

2.1.14. a) Deoarece reacția este puternic endotermă, paharul rămîne fixat de plăcuță prin intermediul unei pojghițe de gheață.

b) $\text{Ba(OH)}_{2(aq)} + 2\text{NH}_4\text{SCN}_{(aq)} \longrightarrow \text{Ba(SCN)}_{2(aq)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(l)} + 2\text{NH}_{3(g)} - Q$

c) 17,92 l NH_3 .

2.2. CĂLDURA DE REACȚIE

2.2.1. Ecuația stoechiometrică justifică conservarea masei. Orice ecuație chimică poate fi transformată în ecuație stoechiometrică utilizînd masele moleculare și atomice corespunzătoare. Într-o reacție chimică se conservă masa, iar într-o reacție nucleară se conservă atît masa cît și sarcina.

2.2.2. a) Sistemul pierde energie. b) $\Delta U' = -19,019 - 0,3135 = -19,334$ kJ. c) $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$, $2 \cdot 2 + 32 = 2 \cdot 18$ și $2\text{H}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)} \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}_{(g)} + Q'$.

2.2.3. $\Delta H_1 = -706,25$ kJ și $\Delta H_2 = -17,66$ kJ.

2.2.4. La volum constant, căldura absorbită de sistem servește exclusiv la creșterea energiei sale interne și deci $Q_v = \Delta U$ iar $Q_p = \Delta H$.

2.2.5. Exotermă. Endotermă. Deoarece sistemele au tendința de a trece în stări de energie minimă.

2.2.6. a) Prima este exotermă iar a doua endotermă. b) Da, există. În primul rînd diferă entalpiile de reacție.

2.2.7. În prima etapă rezultă monoxid de carbon care apoi arde. Gazele fierbinți în care predomină monoxidul de carbon încălzesc progresiv de jos în sus încărcătura cuptorului și-n același timp constituie un agent reducător fierbinte.

2.2.8. Mai mare decît unu.

2.2.9. a) $\text{C}_{(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)} \longrightarrow \text{CO}_{(g)} + \text{H}_{2(g)} - Q$. b) 16 403,25 kJ. c) „Gazul de sinteză” este un amestec format din CO și H_2 iar în „gazul de baltă” predomină metanul.

2.2.11. O substanță este cu atît mai stabilă cu cît entalpia ei de formare este mai mică. Din cei 4 dioxizi enumerați, cel mai stabil este SiO_2 . Prin convenție entalpia unui element se consideră zero. Există excepții în funcție de starea de agregare a elementului respectiv. Astfel, de exemplu în timp ce entalpia standard de formare a bromului lichid este egală cu zero, entalpia de formă a bromului gazos este diferită de zero. Așa stau lucrurile și în cazul elementului carbon, iod etc.

2.2.12. Primele două reacții.

- 2.2.13. $3906,21 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- 2.2.14. a) $+ 104,918 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. b) $+ 43,9736 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- 2.2.16. Aproximativ $35\,781,919 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-3}$.
- 2.2.17. Aproximativ $688 \cdot 10^3 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}$, $30\,714 \text{ kcal} \cdot \text{m}^{-3}$, $12,8 \cdot 10^7 \text{ J} \cdot \text{m}^{-3}$.
- 2.2.18. $+ 48,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ și $+ 243,36 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- 2.2.19. a) $3 \text{ C}_6\text{H}_{10} \longrightarrow 2 \text{ C}_6\text{H}_{12} + \text{C}_6\text{H}_6$. b) Trebuie arătat că $3 \Delta H_1 > 2 \Delta H_2 + \Delta H_3$.
- 2.2.20. $358,644 - 208,164 = 150,48 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. (Diferența reprezintă de fapt energia de stabilizare.)
- 2.2.21. $\Delta H_2 = -98,188 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta H_3 = -12,273 \text{ kJ}$. Reprezentarea schematică reprezintă de fapt un triunghi ale cărui vîrfuri sînt sulfurul, dioxidul și trioxidul.
- 2.2.22. $\Delta H_2 = -56,472 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- 2.2.23. Pentru reacții reversibile,
- 2.2.24. $\Delta H = -97,979 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- 2.2.25. $\Delta H = -124,105 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- 2.2.27. $\Delta H = -339,3 \text{ kJ}$.
- 2.2.28. $40,55 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ și respectiv $-40,55 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- 2.2.29. $\Delta H = -159,18 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ și $\Delta U = -4150,46 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- 2.2.31. $\Delta t = 9,16^\circ\text{C}$ și $-11,454 \text{ kJ}$.
- 2.2.32. $t = 29,88^\circ\text{C}$, $\Delta H_{\text{HO}^-(\text{aq})}^\circ = -233,57 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- 2.2.33. a) 418 kJ . b) 270 g Ca(OH)_2 ($3,64 \text{ moli}$); c) aproximativ $10,3 \text{ moli}$.
- 2.2.34. $t_1 = -0,186^\circ\text{C}$ și $t_2 = -0,0186^\circ\text{C}$.
- 2.2.35. $M_n = 60$.
- 2.2.36. a) $413,82 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. b) Da.
- 2.2.37. $334,44 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $606,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ și $810,92 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Cu cît energia de legătură este mai mare, cu atît legătura respectivă este mai puternică.
- 2.2.38. $\Delta H = -125,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Diferența dintre cele două valori se datorește faptului că în calcul s-au utilizat energiile de legătură, și nu cele de disociere.
- 2.2.39. $\Delta H_1 = -76,494 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ și $\Delta H_2 = -90,288 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- 2.2.40. $\Delta H_1 = -96,14 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- 2.2.42. $36,9 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ și respectiv $154,242 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

2.3. ENTROPIA

- 2.3.1. Deoarece ele conduc sistemul de la o stare de energie mai ridicată la o stare de energie mai scăzută. Factorii primordiali sînt entalpia și gradul de dezordine.
- 2.3.2. $\Delta H = +5,5176 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- 2.3.3. Nici una. Experimentul se realizează indirect efectuînd diferența dintre starea finală și cea inițială.

2.3.4. $k \approx 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ și este raportată la o singură moleculă.

2.3.5. Entropia scade odată cu temperatura etc.

2.3.7. $S_1^0 = 27,1 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{grad}^{-1}$ (pentru CuSO_4) și $S_2^0 = 73 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{grad}^{-1}$ (pentru $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$).

2.3.9. $\Delta S^0 \approx 100 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{grad}^{-1}$.

2.3.10. $\Delta n = 2$.

2.3.11. Prin rezolvarea unui sistem se obține $S_{\text{H}_2(\text{g})}^0 = 130,416 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{grad}^{-1}$, $S_{\text{O}_2(\text{g})}^0 = 204,820 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{grad}^{-1}$.

2.3.13. $\Delta S_1 = 20 \text{ J} \cdot \text{grad}^{-1}$.

2.3.14. $\Delta S = p - \frac{m+n}{2} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{grad}^{-1}$. (Dacă m , n și p sînt exprimate tot în aceleași unități.)

2.4. ENTALPIA LIBERĂ

2.4.2. $\Delta G_f^0 \approx -33,039 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

2.4.3. a) 25°C .

b) $\Delta G = -299,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

2.4.6. a) $\Delta G = -50,8 \text{ kcal}$. b) f.e.m. $\approx 1,1 \text{ V}$.

2.4.7. a) $\Delta H^0 < 0$ și $\Delta S > 0$. b) Este posibil deoarece mărindu-se presiunea, ΔG devine negativ.

2.4.9. a) Deoarece nu pot fi măsurate direct. b) Sticla de cuarț. c) $S_1 < S_2 < S_3$ etc.

2.4.10. Efectuăm diferența $\Delta H = H_2 - H_1$ etc.

2.4.11. Toate.

2.4.12. a) Variabilă. b) Gaz. c) $\Delta G = 0$.

2.4.13. Reacția se desfășoară în sens direct și invers.

2.4.14. A doua reacție este reversibilă în stare de echilibru, iar a treia este spontană.

2.5. ENERGIA CHIMICĂ ȘI PROCESELE BIOLOGICE

2.5.1. 1) a) $2813,4 \text{ kJ}$; b) $562,68 \text{ kJ}$.

2) Din energia radiantă.

2.5.2. 150 g .

2.5.4. 560 l aer .

2.5.5. a) Verde — frunze — fotosinteză, roșu — sînge — transport O_2 . b) Cu 14 g . c) Aproximativ $2,69\% \text{ Mg}$, $2,64\% \text{ Mg}$ și $8,59\% \text{ Fe}$.

2.5.6. 239 kJ .

2.5.7. 54340 kJ.

2.5.8. 36 g.

2.5.9. $T\Delta S = 50,16$ kJ.

2.5.10. Se formează acid lactic, care se transformă în acid piruvic.

2.5.12. a) $34 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $17 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

b) $A = 2 B$.

2.5.13. 4500 kJ.

2.5.14. Reacția inversă este endotermă. Prin hidrogenare. $C_1 > C_2$.

3. ECHILIBRUL CHIMIC

3.1. LEGEA ACȚIUNII MASELOR

3.1.2. $\frac{[C]}{[A][B]} = \frac{1}{1000}$; în sens direct.

3.1.6. $K_c = \frac{4x^3}{(1-x)(2-x) \cdot V}$ (V = volumul vasului).

3.1.7. 20% $K_c = 0,156 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$.

3.1.8. $A \rightleftharpoons 3B + C$
 $I \text{ (mol} \cdot \text{l}^{-1}) \quad 2 \quad 0 \quad 0$
 $C \text{ (mol} \cdot \text{l}^{-1}) \quad 2 - 0,5 \quad 0 \quad 0$

$E \text{ (mol} \cdot \text{l}^{-1}) \quad 0,5 \quad 3 \cdot 1,5 \quad 1,5$; $K_c = \frac{(4,5)^3 \cdot 1,5}{0,5} = 273,375 \text{ mol}^3 \cdot \text{l}^{-3}$

3.1.10. $\bar{M} = \rho \cdot V_M = 134,4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

$$\bar{M} = \frac{X}{100} \cdot 137,5 + \frac{X}{100} \cdot 71 + \frac{100 - 2x}{100} \cdot 208,5 = 134,4$$

$X = 35,5\%$. Inițial $\text{PCl}_5 = 35,5 + 29 = 64,5$.

$K_c = \frac{43,46}{V}$ (volumul vasului: V); $\% \text{ PCl}_5 = \frac{35,5}{64,5} \cdot 100 = 55,04\%$

3.1.11. $\bar{M} = 115,82$; $\rho = \frac{p \cdot \bar{M}}{RT} = \frac{1 \cdot 115,82}{0,082 \cdot 473} = 2,98 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$.

3.1.12. $K_c = \frac{2x}{(a-x)^{3/2} \left(b - \frac{x}{3}\right)^{1/2}} \cdot V$, unde x = moli H_2 consumat și V = volumul vasului.

3.1.13. $K_c = \frac{0,07 \cdot x^{3/2} \cdot a^{1/2}}{(100-x) \cdot V^{1/2}}$; $K_c = 1,13 \text{ mol}^{1/2} \cdot \text{l}^{-1/2}$

3.1.14. a) $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$ raport molar $9 : 5,5 = 1,636$

$I \text{ (mol)} \quad 9 \quad 5,5 \quad 0$

b) $K_c = 50$ (din (a))

$C \text{ (mol)} \quad 5 \quad 5 \quad 0$

$50 = \frac{(2x)^2}{(4-x)^2}$; $x = 3,12$

$E \text{ (mol)} \quad 4 \quad 0,5 \quad 10$

$I \text{ (mol)} \quad 4 \quad 4 \quad 0$

$C \text{ (mol)} \quad x \quad x \quad 0$

$E \text{ (mol)} \quad 4-x \quad 4-x \quad 2x$

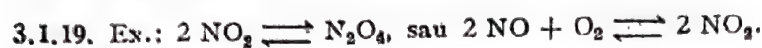
Compoziția la echilibru: 0,88 moli H_2 , 0,88 moli I_2 , 6,24 moli HI.

3.1.15. $\frac{x^2}{(1-x)(3-x)} = 4$; $x = 0.9$; pentru al doilea caz completind tabelul găsim:

$$\frac{y^2}{(2-y)(3-y)} = 4; y = 1.57; 0.9 \leq [\text{ester}] \leq 1.57.$$

3.1.16. $K_c = \frac{16}{V}$ (V = volumul vasului)

3.1.17. $K_c = 0.032$.



3.1.20. a) $K_p = \sqrt{K_p}$. b) randamentul este același.

3.1.21. $K_c = 4 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$; $K_p = 1.6 \text{ atm}$.

3.1.22. $K_c = \frac{27 x^4}{V^2(a-x)(1.5a-x)}$, (unde $V = 2$) $\langle K_c \rangle \text{ mol}^2 \cdot \text{l}^{-2}$.

$$K_p = \frac{27 x^4}{(a + 1.5a + 2x)^2(a-x)(1.5a-x)} \text{ atm}^2.$$

3.2. FACTORII CARE INFLUENȚEAZĂ ECHILIBRUL CHIMIC

3.2.1. a) spre dreapta; b) spre dreapta; c) spre dreapta; d) spre stînga;

3.2.2. I a) spre dreapta; b) spre dreapta; II a) spre dreapta; b) nu influențează; III a) spre stînga, b) spre stînga; IV a) spre dreapta; b) nu influențează. V a) spre stînga; b) spre stînga. VI a) spre stînga, b) nu influențează.

3.2.5. $\frac{(2x + 0.5)^2}{(1-x)^1} = 50$; $x = 0.724$ 0,276 moli H_2 ; 0,276 moli I_2 , 1,948 moli HI .

3.2.6. $\frac{x^2}{(1-x)(1.5-x)} = 1.71$; $x = 0.676$; la echilibru: 0,324 moli CO .

$$\frac{(y + 0.5)y}{(1-y)(1.5-y)} = 1.71; y = 0.588.$$

3.2.7. a) da; b) nu; c) da; d) nu.

3.2.9. a) 100 moli amestec — — — — 7,7 moli O_2

$$2 + \frac{x}{4} \dots\dots\dots = 1 = x$$

$x = 0.66$; raport molar NH_3 : $\text{O}_2 = 2$; b) $\Delta H = -906.4 \text{ kJ}$; echilibrul se deplasează spre stînga.

3.3. ECHILIBRE ÎN SISTEME OMOGENE GAZOASE

3.3.5. $K_c = K_p = K_x = \frac{27 x}{8(a-x) \left(b - \frac{x}{2}\right)}$

3.3.6. 4 mol \cdot l $^{-1}$ A; $K_c = 4$.

3.3.7. $[D] = 3 \cdot 10^{-1}$ mol \cdot l $^{-1}$. Inițial A : B : D = 1 : 1,25 : 1.

3.3.8. 4 mol N_2 și 3 mol O_2 inițial; $\frac{4x^2}{(4-x)(3-x)} = 10^{-4}$; $x = 0,017$; $N_2 : O_2 : NO = 3,983 : 2,983 : 0,034$. (Se observă că $K_c = K_p$).

3.3.10. a) $K_p = K_c(RT) = K_x(p)$; b) $K_p = \frac{K_c}{\sqrt{RT}} = \frac{K_x}{\sqrt{p}}$; c) $K_p = \frac{K_c}{RT} = \frac{K_x}{p}$; d) $K_p = K_c(RT)^2 = K_x(p)^2$; e) $K_p = K_c = K_x$; f) $K_p = \frac{K_c}{(RT)^2} = \frac{K_x}{(p)^2}$; g) $K_p = K_c(RT) = K_x(p)$; h) $K_p = K_c \sqrt{RT} = K_x \sqrt{p}$.

3.3.11. $K_c = \frac{4x^3}{1-x}$ mol $^2 \cdot$ l $^{-2}$; $K_p = \frac{4x^3 p^3}{(1+2x)^2(1-x)}$ atm 2 ; $K_x = \frac{4x^3}{(1+2x)^2(1-x)}$;

$\langle K_p \rangle = \frac{\text{atm}^2 \cdot \text{atm}}{\text{atm}} = \text{atm}^2$, sau din relația $K_p = K_c(RT)^2$ $\langle K_p \rangle = \frac{\text{mol}^2}{1^2} \left(\frac{1 \cdot \text{atm}}{\text{mol} \cdot K} \cdot K \right)^2$; $\langle K_p \rangle = \text{atm}^2$.

3.3.13. $K_p = 24$ atm $^{-1}$ (după completarea tabelului); $K_c = K_p(RT)^{-\Delta n}$; $\Delta n = -1$; $K_c = 24$ atm $^{-1} \left(0,082 \frac{1 \cdot \text{atm}}{\text{mol} \cdot K} \cdot 400 K \right) = 787,2$ l \cdot mol $^{-1}$

Metoda a II-a: $K_c = \frac{[COCl_2]}{[CO][Cl_2]}$. Se determină volumul vasului $pV = nRT$; $V = \frac{nRT}{p} = 39,36$ l; $K_c = 787,2$ l \cdot mol $^{-1}$.

3.3.14. $K_c = \frac{16}{V}$ mol \cdot l $^{-1}$

3.3.15. $K_c = 4,27$ mol $^2 \cdot$ l $^{-2}$; 27,27% CH_4 transformat.

3.3.16. $HCl : O_2 = 3 : 1,5 = 2$; $K_c = \frac{V}{x}$ l \cdot mol $^{-1}$ (x = moli la echilibru din fiecare component; V = volumul vasului).

3.3.17. $K_c = 0,5$ l \cdot mol $^{-1}$; $K_p = 2,66$ atm $^{-1}$; $[A] = 4$ mol \cdot l $^{-1}$; $[B] = 6$ mol l \cdot l $^{-1}$

3.3.18. a mol CH_4 inițial, x moli consumat, $a - x = a - \frac{25a}{100} = 3$; $a = 4$; $x = 1$; $K_c = 0,1875$ mol $^2 \cdot$ l $^{-2}$; $K_p = K_c(RT)^{\Delta n} = 0,1875 (0,082 \cdot 177)^2 = 3963,2$ atm 2 ; $K'_c = (K_c)^{1/2} = 0,432$ mol \cdot l $^{-1}$; $K'_p = (K_p)^{1/2} = 62,95$ atm.

3.3.19. $2A \rightleftharpoons 2B + C$ Total

I (mol) $2a$ 0 $a/2$

C (mol) a 0 0

E (mol) a a a $3a$

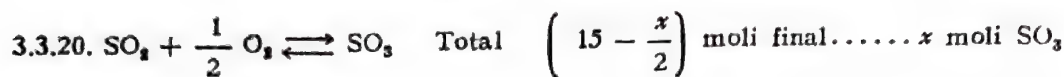
Amestecul inițial conținea $2a$ moli A și $a/2$ moli C.

$K_c = \frac{a}{V}$; $K_p = \frac{1}{3} \cdot p$ N \cdot m $^{-2}$. Observație: K_p nu depinde de numărul de moli – caz particular.

Se determină valoarea $K_p = 10^5 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$. Se calculează valoarea $R = \frac{pV}{nT} =$

$$= \frac{1,013 \cdot 10^5 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2} \cdot 22,4 \cdot \text{m}^3}{10^3 \text{ mol} \cdot 273 \text{ K}} = 8,31 \frac{\text{N} \cdot \text{m}}{\text{mol} \cdot \text{K}}; \quad K_c = \frac{10^5 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}}{\left(8,31 \frac{\text{N} \cdot \text{m}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 500 \text{ K}\right)^1} =$$

$$= 24,06 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} = 0,02406 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$



I (mol) 10 5 0 100.....50

C (mol) x $\frac{x}{2}$ 0 $x = 6$

E (mol) $10 - x$ $5 - \frac{x}{2}$ x $15 - \frac{x}{2}$ Amestecul final conține 4 moli SO_2 , 2 moli O_2 , 6 moli SO_3 .

După stabilirea echilibrului $p = \frac{9,84 \cdot 12}{15} = 7,872 \text{ atm}$. $V = 100 \text{ l}$ (volumul vasului);

$K_c = 10,60 \text{ l}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2}$; $K_p = K_c(RT)^{\Delta n}$; $K_p = 10,60 (0,082 \cdot 800)^{-1/2} = 1,31 \text{ atm}^{-1/2}$;

3.3.21. $M_B = 28$; 4 moli substanță B; $K_c = 3,33 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$; $K_p = 0,0812 \text{ atm}^{-1}$.

3.3.22. a) $K_c = \frac{\alpha V}{2(1-\alpha)^2}$; $K_p = \frac{\alpha(2-\alpha)}{4(1-\alpha) \cdot p}$;

b) $K_c = \frac{4\alpha^3}{V^2(1-\alpha)}$; $K_p = \frac{4\alpha^3 p^2}{(1-\alpha)(1+2\alpha)^2}$;

c) $K_c = \frac{4\alpha^3}{V(1-\alpha)}$; $K_p = \frac{4\alpha^3 p}{1-\alpha^2}$.

3.3.23. 4 moli — 2 atm

$4 + 2x$ — 3,5 $x = 1,5$

$\% \text{ CH}_4 \text{ transf.} = \frac{1,5}{2} 100 = 75\%$

Transformând 50% din CH_4 , în final rezultă 6 moli de gaz ($p = 3 \text{ atm}$).

4. CINETICA CHIMICĂ

4.1. Reacția I $\Delta G^\circ = -34,67 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Reacția II $\Delta G^\circ = -237 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. a) II; b) I, c) inerția moleculelor.

4.3. $v = k [\text{acetona}]$; $v = 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.

4.4. Din stoechiometria reacției și din relația de definiție rezultă $v_A = 0,6 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ și $v_B = 0,3 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$.

4.5. a) $\text{MCO}_3 = \text{CuCO}_3$. b) Dacă numărul de moli de CO_2 este $3 \cdot 10^{-3}$, numărul de moli de acid clorhidric într-un litru va fi $3 \cdot 10^{-3} \cdot 2 \cdot 10$ și deci $v = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

4.6. Al; numărul de moli de HCl consumat va fi dublu față de numărul de moli de hidrogen fiind egal cu $2 \cdot 5 \cdot 10^{-3} / 22,4$. $v_{\text{HCl}} = 2,976 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

4.7. Din raportul $\frac{9 \cdot 10^{-4}}{7,5 \cdot 10^{-4}} = \frac{k \cdot (6 \cdot 10^{-1})^n}{k \cdot (5 \cdot 10^{-1})^n}$, $n = 1$, $k = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

4.9. Se determină presiunea totală din recipient după relația: $\frac{p_t}{p_0} = 1 + 1,5\alpha$, cind $\alpha = 0,5$, obținându-se $p_t = 0,658 \text{ atm}$. Se calculează presiunea parțială a N_2O_5 , $p_{\text{N}_2\text{O}_5} = 0,188 \text{ atm}$ și din curba cinetică se află valoarea $t_{1/2} \approx 5350 \text{ secunde}$. b) $p_{\text{O}_2} = 0,094 \text{ atm}$.

4.11. a) Ordin I, ținând cont de dimensiunea lui k . b) Folosind ecuația integrală se calculează presiunea parțială a N_2O_5 , valoarea lui α , presiunea totală și apoi $p_{\text{NO}_2} = 0,2037 \cdot 10^3 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$. c) $E_a \sim 105 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

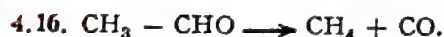
4.12. $v = -\frac{\Delta c}{\Delta t} = 1,29 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.

4.13. a) Viteza medie se calculează din panta cu semn schimbat a tangentei la curba cinetică. b) $k = 6,15 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Se înlocuiesc valorile lui c și t în ecuația cinetică integrală. Se construiește graficul $\lg \frac{c_0}{c} = f(t)$. c) Reacția este de ordin I, obținându-se o dreaptă. d) $t_{1/2} = 1126,8 \text{ secunde}$.

4.14. $k \sim 6 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$; ordin I.

Se construiește graficul $v = f(c)$ și $\text{tg} \alpha = k$. Ordinul este I, pentru că punctele sînt pe o dreaptă ce trece prin origine.

4.15. $k = 2,7 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$; ecuația cinetică devine $k = \frac{-1}{t} \ln \frac{v_0}{v_t}$.



4.17. $V_t \sim 19,3 \text{ ml}$.

4.18. a) $k \sim 3,7 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$; se determină tg la curba $\ln \frac{c_0}{c} = f(t)$. b) $m = 2$, $n = 1$. c) $t = 374,67 \text{ min}$.

4.19. Se calculează valoarea lui k din relația timpului de înjumătățire și se înlocuiește în ecuația cinetică integrală. $t \sim 1,65 \text{ h}$.

4.20. $n = 1$; $k = 1 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$; $v = 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

4.22. Reacția are cinetică de ordin I. Se calculează concentrația de clorură de terțbutil hidrolizată $= 9,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$; $k = 0,2 \text{ h}^{-1}$.

4.23. Mecanismul va fi SN_2 , substituție nucleofilă de ordin II. $v = k[\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}][\text{OH}^-]$.

4.24. $k = 1,6 \cdot 10^{-1} \text{ min}^{-1}$; $V_0 = 1,308 V_1$.

4.25. $t = 1487,3 \text{ sec}$.

4.26. $E_a = \varepsilon_{\text{C-H}} \sim 324,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;

4.29. $\ln \frac{N_0}{N} = \lambda t$; $N = 2,5 \cdot 10^{21} \text{ nuclee}$.

4.30. 22 400 ani.

4.31. a) scade viteza de 2 ori; b) crește viteza de 2 ori; c) 2—3 ori.

4.33. $n = 1,5$. $k_{313} = 2,82 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

4.34. Se reprezintă grafic $\lg t_{1/2} = f(\lg C)$ și $\text{tg} \alpha = -(n - 1)$; ordin I; $t_{1/2} = 13 \text{ min}$.

4.35. Se determină valoarea lui k din relația integrală $k = 10 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.

$$V_0 = 16 V_1; C_0^2 = 16 C_1^2; C_0 = 4 C_1; C_1 = \frac{C_0}{1 + KC_0 t}$$

$$t = 60 \text{ minute.}$$

4.36. Mărirea lanțului de atomi de carbon sau a numărului de grupări alchil produce o scădere a entropiei de reacție, deci micșorarea lui ΔG .

4.37. Ordin I; $t_{1/2}$ nu depinde de concentrație.

4.39. Se calculează valoarea lui $E_a \sim 163,3 \text{ kJ/2 moli}$, apoi valoarea $\ln A = 23,12$ și se înlocuiește în relația lui Arrhenius cu $T^\circ = 716 \text{ K}$; $k = 1,33 \cdot 10^{-2} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$; b) $\gamma = 1,6$.

4.40. a) $k = 4,3 \cdot 10^{-6} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$, b) $k = 1,3 \cdot 10^{-3}$. c) catalizatorul nu modifică echilibrul chimic.

$$4.41. v_{\text{rev}} < v_{\text{irreversibilă}} \quad \frac{\Delta HI}{\Delta t} = K_d - K_{\text{ind.}}$$

4.42. b) $v = k [\text{benzen}] [\text{NO}_2^+]$ $\leftrightarrow v = k [\text{benzen}] [\text{HNO}_3]$ c) Nitrarea benzenului are viteza cea mai mare pentru că k are valoarea cea mai mare, Grupa NO_2 dezactivează ciclul aromatic și obținerea derivaților disubstituiți se va face cu viteză mai mică.

d) $p\%_{\text{orto}} = 6,04\%$; $p\%_{\text{para}} = 0,096\%$.

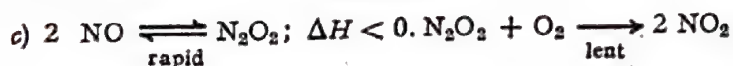
4.43. Fenomenele fizice devin hotărâtoare pentru viteza reacției (adsorbția, difuzia). $v = K$;

$$K = \frac{c_0 - c}{t}.$$

$$4.44. v = [\text{H}_2]^1 [\text{Br}_2]^{1/2} \quad \langle k \rangle \text{ mol}^{-1/2} \cdot \text{s}^{-1/2} \cdot \text{timp}^{-1}$$

4.45. a) Se calculează numărul de moli de $\text{O}_2 = 0,5$ și numărul de moli NO și apoi numărul total de moli din reactor $= 0,7 = \alpha$. $\alpha = 0,42$; $p_{\text{O}_2} = 2,293 \cdot 10^5 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$

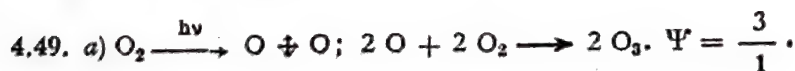
$$b) \frac{v_1}{v_2} = \frac{[0,2]^2 \cdot 0,5}{[0,4]^2 \cdot 1} = 12,5 \cdot 10^{-2}$$



$$4.46. v = k [\text{NO}]^2 [\text{H}_2]$$

$$4.47. \Psi = \frac{1}{3}.$$

4.48. Mecanism radicalic înlanțuit; $\lambda^- = 4930 \text{ Å}^\circ$.



4.50. 10^9 ori.

$$4.52. s = \frac{16,2 \cdot 10^{-20} \cdot 56 \cdot 10^{-3} \cdot N_A}{22,4} = 244 \text{ m}^2; 6 \text{ H}_2\text{O} + 2 \text{ Al} + 2 \text{ NaOH} \longrightarrow 2 \text{ Na}[\text{Al}(\text{OH})_4] +$$



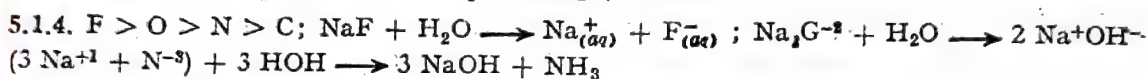
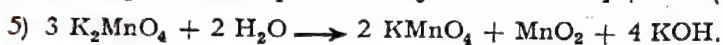
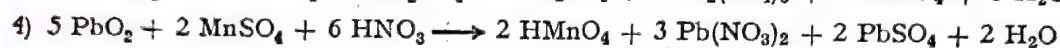
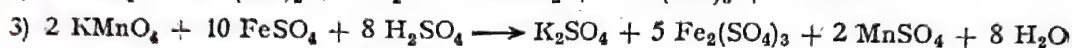
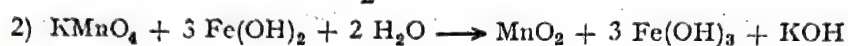
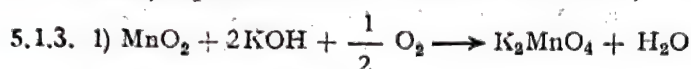
4.53. a) Academician dr. ing. Elena Ceaușescu a studiat tehnologia polimerizării catalice a izoprenului, obținând 1,4 *cis* - poliizopren.

- b) C. D. Nenitescu descoperă un sistem catalitic bazat pe derivații roșano-sodici și o halogenură de titan, elaborând o polietilenă nouă cu proprietăți fizico-chimice remarcabile, la presiune normală.
 c) Academician profesor doctor Cristofor Simionescu studiază obținerea polimerilor semiconductori, în special de polifenil acetilene substituite.
 d) Colectivul condus de profesor doctor docent I. Drimuș a realizat un procedeu de oxidare a parafinei cu aer la acizi grași sintetici în prezența KMnO_4 și cataliză omogenă.

TIPURI DE REACȚII CHIMICE

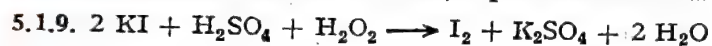
5.1. Reacții cu transfer de electroni. Reacții redox

5.1.1. Reacția pentru care E° este cea mai mare, se desfășoară cu viteza cea mai mare.



5.1.5. Pentru reacția 1) \longrightarrow t.e.m. = 1,51 V.

5.1.7. Numai curentul electric poate oxida ionul de F^{-1} ; în funcție de valoarea potențialului exterior, curentul electric își mărește puterea oxidantă.



$$\frac{E_{\text{H}_2\text{O}_2}}{E_{\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6} \cdot 5_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}_2}}{V_{\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6} \cdot T_{\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6}}$$

$m_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0,1473$ g. În 5 g se vor găsi 1,4739 g, deci $c_m \% = 29,478\%$.

5.1.10. b) $E^\circ = 0,8$ V, deci viteză de reacție mică. e) $E_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = 49$.

5.1.12. Se notează cu y cantitatea de FeS_2 nersă și se calculează masa cenușei ce conține:

Fe_2O_3 + impurități + FeS_2 nersă și este egală cu $\frac{2200 + y}{8}$ kg. Se determină $y = 45$ kg.

Dacă cantitatea de FeS_2 arsă = $800 - 45 = 756$ kg. atunci masa soluției de H_2SO_4 98% = $= 1258,5$ kg.

5.1.13. Randamentul total $\eta_t = \frac{\eta_1 \cdot \eta_2}{100} = 78,4\%$; $600 \text{ kg } \text{FeS}_2 = 5 \text{ kmoli } \text{FeS}_2 = 10 \text{ kmoli } \text{SO}_3$.

$100 \text{ kg oleum} = 20 \text{ kg } \text{SO}_3 + 80 \text{ kg } \text{H}_2\text{SO}_4 = 20 \text{ kg } \text{SO}_3 + \frac{80 \cdot 80}{98} = \frac{8360}{98} \text{ kg } \text{SO}_3$.

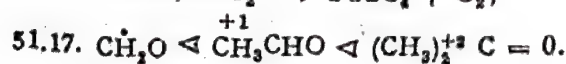
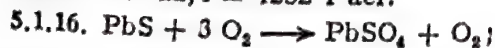
Oleum $\sim 735,234$ kg.

5.1.14. NH_4NO_3 ; Scara $\text{N}^{-3} \longrightarrow \text{N}^{+5}$.

5.1.15 a.) Dacă se notează cu x = kmoli NH_3 transformării amestecul de reacție va fi format din $(30 - 3x) + (10 - x) + 2x$ și aceasta conține $2x$ kmoli NH_3 . Rezultă $x = 4$ kmoli.

$$\eta_{\text{NH}_3} = \frac{2 \cdot 4}{20} \cdot 100 = 40\%.$$

b) Din reacție rezultă 10 moli O_2 , deci 50 kmoli aer. Excesul este de 5 kmoli, deci volumul total = $55 \cdot 22,4 = 1232$ l aer.



5.1.18. a) $3 \text{ O}_2 \rightleftharpoons 2 \text{ O}_3$. Amestecul de gaze este format din $(12,3 - x) \text{ l O}_2$ și $\frac{2x}{3} \text{ l O}_3$. Rezultă $x_s = 0,9$. 1. Volumul de $\text{O}_3 = \frac{2 \cdot 0,9}{3}$. b) $\text{KI} + \text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2 \text{ KOH} + \text{I}_2 + \text{O}_2$. $V_{\text{KI}} \sim$

$\sim 53,57 \text{ cm}^3$ soluție 2 N.

5.1.19. Oxidantul mai energic a trecut Fe și S la o stare de oxidare mai mare.

5.1.20. Se ține cont de electronegativitățile și razele atomice ale atomilor respectivi. $X_N > X_S > X_P$; $r_N < r_S < r_P$. Existența orbitalilor d servește la formarea legăturilor retrodonoare $\text{O} \longrightarrow \text{S}$; $\text{O} \longrightarrow \text{P}$, deci mărește stabilitatea compusului. b) Reacția cu C, la încălzire din ce în ce mai puternică.

5.1.21. a) Din relația $V_1 n_1 = V_2 n_2$, rezultă că soluția de acid are normalitatea egală cu 4, dar 250 cm^3 vor conține un singur echivalent ce este egal cu $31,5 \cdot 2 = 63 \text{ g}$. b) $25 \text{ cm}^3 \text{ HNO}_3$ conține $6,3 \text{ g}$; numărul de moli de metal de $\text{Cu} = 0,0375 = 2,4 \text{ g}$. Ținând cont de legea echivalențelor $\frac{6,3}{2,4} = \frac{E_{\text{acid}}}{32}$; $E_{\text{acid}} = 84$. c) $8 \text{ HNO}_3 + 3 \text{ Cu} \longrightarrow 3 \text{ Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2 \text{ NO} + 4 \text{ H}_2\text{O}$

$E_{\text{HNO}_3} = E_1 + E_2$, $E_1 = \frac{M}{1}$ (r. de neutralizare) $E_2 = \frac{M}{3}$ (r. redox).

5.1.22. Norul electronic format prin delocalizarea electronilor este mai simetric deci și stabilitatea substanțelor este mai mare. $\text{KClO}_3 > \text{NaNO}_3 > \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 > \text{sulfat} > \text{fosfat} > \text{carbonat}$. $2 \text{ KClO}_3 \longrightarrow 2 \text{ KCl} + 3 \text{ O}_2$.

5.1.23. $2 \text{ KNO}_3 + \text{S} \longrightarrow 2 \text{ KNO}_2 + \text{SO}_2$, $2 \text{ KNO}_3 + \text{C} \longrightarrow 2 \text{ KNO}_2 + \text{CO}_2$.

5.1.25. a) $2 \text{ XNO}_3 \longrightarrow 2 \text{ X} + 2 \text{ NO}_2 + \text{O}_2$; $0,025$ moli O_2 și $0,05$ moli NO_2 ; $A_x = \frac{5,4}{0,05} =$

$= 108$; AgNO_3 . b) $\bar{M} = \frac{0,025 \cdot 32 + 0,05 \cdot 46}{0,075} = 41,33$.

5.1.24. Se determină $M_A = 30$; folosind valoarea procentului de oxigen din compusul A, E_2O_x se determină $x = 1$, deci compusul este NO ; compusul B $\longrightarrow \text{NO}_2$. Monoxidul de carbon fiind neproducător de săruri, numai NO_2 reacționează cu NaOH .

$2 \text{ NO}_2 + \text{NaOH} \longrightarrow \text{NaNO}_2 + \text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (disproporționare).

$\text{NaNO}_3 \longrightarrow \text{NaNO}_2 + \frac{1}{2} \text{ O}_2$. Compusul X = NaNO_2 ; $0,025$ moli O_2 provin din $0,05$ moli.

NaNO_2 , deci $0,1$ moli NO_2 . $C_{\text{NO}_2} = 33,3\%$.

5.1.26. KClO_3 ; $\bar{V}_{\text{O}_2}/\bar{V}_{\text{Cl}_2} = \frac{1}{2}$.

5.1.27. $3 \text{ NaNO}_3 + 2 \text{ CrCl}_3 + 5 \text{ Na}_2\text{CO}_3 \longrightarrow 2 \text{ Na}_2\text{CrO}_4 + 3 \text{ NaNO}_2 + 5 \text{ CO}_2 + 6 \text{ NaCl}$.

5.1.28. $2 \text{ NH}_4\text{NO}_3 \longrightarrow 2 \text{ N}_2 + \text{O}_2 + 4 \text{ H}_2\text{O}$

$p = \frac{12,5 \cdot 7 \cdot 22,4 \cdot 1,773}{273 \cdot 2} \cdot 1,013 \cdot 10^5 = 6 \cdot 447,35 \cdot 10^5 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$.

5.1.29. a) $\text{K}_2\text{CrO}_4 + 2 \text{ H}^+ \longrightarrow \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{ K}^+$; b) $\text{Fe}^{3+} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{ H}^+ \longrightarrow \text{Fe}^{2+} + 2 \text{ Cr}^{3+} + 7 \text{ H}_2\text{O}$; c) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 4 \text{ Cl}^- + 6 \text{ H}^+ \longrightarrow 2 \text{ CrO}_2\text{Cl}_2 \uparrow + 3 \text{ H}_2\text{O}$ (clorură de cromil).

5.1.31. Prin tratare cu $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ numai NaI reacționează, deci cei 20 cm^3 soluție AgNO_3 sînt necesari pentru NaCl . $m_{\text{NaCl}} = 0,117 \text{ g}$; $C_{\text{NaCl}} = 39\%$; $m_{\text{NaI}} = 0,15 \text{ g}$; $C_{\text{NaI}} = 50\%$; impurități 11% .

5.1.32. $\text{X}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \longrightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{Y}_2$. Rezultă că particula X trebuie să conțină atomi de hidrogen și să se descompună într-un gaz. Din calcul rezultă $A_X = 18$; $\text{X} = \text{NH}_4^+$; $n = 3$. $(\text{NH}_4)_2 \text{ Cr}_2\text{O}_7 \longrightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3 + 4 \text{ H}_2\text{O} + \text{N}_2$

5.1.33. Raportul este $2,4 : 1 : 1,5$.

5.1.34. În mediul acid crește puterea oxidantă a KMnO_4 , deci t.e.m. a reacției este mai mare și viteza de reacție este mai mare.

5.1.35. b) $E_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}} = 126 : 2 = 63$. c) crește viteza de reacție; t.e.m. = $1,53 - 0,5 = 1,03 \text{ V}$.

5.1.36. Numai Fe^{2+} reacționează cu KMnO_4 . În soluție există $0,005 \cdot E_{\text{Fe}^{2+}} = 0,28 \text{ g}$. După reducerea Fe^{3+} la Fe^{2+} , întreaga cantitate de Fe^{2+} reacționează cu KMnO_4 și deci rezultă $0,01 E_{\text{Fe}^{2+}}$ total. $m_{\text{Fe}^{2+}} = 0,28 \text{ g}$. Puritate 88%.

5.1.37. Datele problemei pun în evidență amestecul format de FeSO_4 și $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$; H_3PO_4 complexează Fe^{3+} sub forma unui complex incolor $[\text{Fe}(\text{PO}_4)_2]^{3-}$; $m = 0,56 \text{ g}$ $\text{Fe}^{2+} = 1,52 \text{ g}$ $\text{FeSO}_4 = 43,18\%$.

5.1.38. $C_{\text{FeCO}_3} = 76\%$.

5.1.40. a) $a = \text{C}_2\text{H}_2$; $b = \begin{array}{c} \text{COOH} \\ | \\ \text{COOH} \end{array}$; $d = \text{MnSO}_4$; e) CaC_2 pur = $6,4 \text{ g} = 91,428\%$.

5.1.41. 1) Cu; 2) Fe; 3) Ag; 4) Zn; 5) Mg; 6) Al; 7) Au.

5.1.42. Se calculează t.e.m. (E°) a fiecărei reacții. b) Formarea unei combinații complexe greu disociabile duce la creșterea potențialului metalelor inactive peste valoarea potențialului hidrogenului și atunci crește caracterul lor reducător.

5.1.44. $m_{\text{Fe}} = \frac{13,9 \cdot A_{\text{Fe}}}{M_{\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}} = 2,8 \text{ g}$ Fe în produsul de reacție.

$$\eta = \frac{2,8}{4} \cdot 100 = 70\%; V_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 23,3 \text{ cm}^3; V_{\text{H}_2\text{O}} = 16,2 \text{ cm}^3.$$

5.1.45. Fe nu se dizolvă în H_2SO_4 concentrat; $m_{\text{H}_2} = 0,06 \text{ g}$;

$$m_{\text{probei}} = \frac{0,03 \cdot A_{\text{Fe}} \cdot 100}{70} = 2,4 \text{ g}; m_M = 0,03 A_M.$$

$$A_M = \frac{2,4 - 0,03 A_{\text{Fe}}}{0,03} = 24; \text{metalul este Mg.}$$

5.1.46. Reacțiile chimice avînd loc de la echivalent la echivalent se determină normalitatea soluțiilor folosind relația: $\frac{C\%}{100} = \frac{n \cdot E}{1000}$. Cele 2 soluții de H_2SO_4 au concentrațiile normale

egale cu 13,85 și respectiv 0,4 N. Soluția finală de H_2SO_4 are normalitatea 9,1 și conține $2,73 E_{\text{H}_2\text{SO}_4}$. Soluția de NaOH conține 1,109 E. Dacă va reacționa cu Zn, $1,621 E_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ numărul de moli Zn este 0,8105 și numărul de electroni va fi $0,8105 \cdot 6,023 \cdot 10^{23} \cdot 2 = 9,763283 \cdot 10^{23} e^-$.

5.1.47. $a \longrightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$; $d \longrightarrow \text{FeCl}_3$; $f \longrightarrow \text{FeCl}_2$; $g \longrightarrow \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; c) $m_{\text{piritel}} = 1,2$; $c_m = 60\%$

5.1.49. a) $2\text{PbS} + 3\text{O}_2 \longrightarrow 2\text{PbO} + 2\text{SO}_2$; $2\text{PbO} + \text{C} \longrightarrow 2\text{Pb} + \text{CO}_2$;

b) $2\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 6\text{SiO}_2 + 5\text{C} \longrightarrow 6\text{CaSiO}_3 + \text{P}_4 + 5\text{CO}_2$.

c) $\text{SiO}_2 + \text{C} + 2\text{Cl}_2 \longrightarrow \text{SiCl}_4 + \text{CO}_2$.

5.1.50. $\text{CuO} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$; $\text{CO} + 2\text{H}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}$;

$\text{SO}_2 + \text{H}_2 \xrightarrow{773 \text{ K}} \text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$.

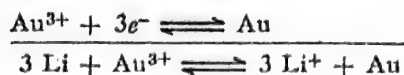
5.1.52. Se notează cu x cantitatea de Mg în exces și cu y cantitatea de Mg ce formează MgS. Pe baza celor 3 ecuații chimice se formează sistemul:

$$\begin{cases} 7x - 3y = 6 & x = 1,5 \\ 3x + 7y = 15 & y = 1,5 \end{cases} \quad C_{\text{Mg}\%} = 60\%$$

5.1.53. Acidul H_2S în care S are N.O. minim = -2.

5.1.54. a) Reacția 2 este posibilă, existînd un cuplu redox. c) Fe^{3+} este mai stabil ca Fe^{2+} datorită unei structuri electronice semio cupate. d) Se introduce în soluție un reducător mai puternic Fe.

5.1.56. În reacțiile 1) și 6) H_2O_2 are caracter reducător.

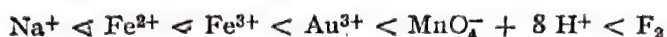
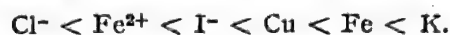
5.1.57. b) $\text{Li}/\text{Li}^{+1}/\text{Au}^{3+}/\text{Au}$ c) $\text{Li} \rightleftharpoons \text{Li}^{+1} + 1e^{-}$


$$d) E^{\circ} = 1,5 - (-3) = 4,5 \text{ V}$$

 5.1.58. a) $\text{Pt}/\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}/\text{Ag}^{+}/\text{Ag}$.

$$b) E^{\circ} = 0,8 - 0,77 = 0,03 \text{ V}; \text{Fe}^{2+} + \text{Ag}^{+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{Ag}.$$

5.1.59. Fe nu poate avea putere oxidantă, neputându-se reduce.


 5.1.60. $\text{Cu}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$ nu au niciodată caracter reducător, neputându-se oxida.

 5.1.61. $\text{Fe}/\text{FeCl}_2/\text{SbCl}_3/\text{Sb}$.

$$E^{\circ} = 0,1 - (-0,44) = 0,54 \text{ V}.$$

 5.1.62. $2\text{KI} + \text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{I}_2 + \text{Ag} + 2\text{KOH}$.

$$E^{\circ} = 0,8 - 0,53 = 0,27 \text{ V}.$$

 5.1.63. $\text{Al}/\text{Al}^{3+}/\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$. $E^{\circ} = 0,9 \text{ V}$.

5.1.64. Curentul electric.

5.1.65

| Celula nr. | Procesele de la anod | Procesele de la catod | Reacția generatoare de curent |
|------------|---|---|--|
| 1) | $\text{Mg} \longrightarrow \text{Mg}^{2+} + 2e^{-}$ | $\text{Cu}^{2+} + 2e^{-} \longrightarrow \text{Cu}$ | $\text{Mg} + \text{Cu}^{2+} \longrightarrow \text{Mg}^{2+} + \text{Cu}$ |
| 2) | $\text{Sn}^{2+} \longrightarrow \text{Sn}^{4+} + 2e^{-}$ | $\text{Fe}^{3+} + 1e^{-} \longrightarrow \text{Fe}^{2+}$ | $\text{Sn}^{2+} + 2\text{Fe}^{3+} \longrightarrow \text{Sn}^{4+} + 2\text{Fe}^{2+}$ |
| 3) | $\text{Ag} \longrightarrow \text{Ag}^{+} + 1e^{-}$ $\text{Ag}^{+} + \text{Cl}^{-} \longrightarrow \text{AgCl}$ $\text{Ag} + \text{Cl}^{-} \longrightarrow \text{AgCl} + 1e^{-}$ | $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 \longrightarrow 2\text{Hg}^{+} + 2\text{Cl}^{-}$ $2\text{Hg}^{+} + 2e^{-} \longrightarrow 2\text{Hg}$ $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2e^{-} \longrightarrow 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^{-}$ | $2\text{Ag} + \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \longrightarrow 2\text{Hg} + 2\text{AgCl}$ |
| 4) | $\text{H}_2 \longrightarrow 2\text{H}^{+} + 2e^{-}$ | $\text{O}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 4e^{-} \longrightarrow 4\text{OH}^{-}$ | $\text{H}_2 + \text{O}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$ |
| 5) | $\text{Ag} \longrightarrow \text{Ag}^{+} + 1e^{-}$ | $\text{Ag}^{+} + 1e^{-} \longrightarrow \text{Ag}$ | Fiind o pilă de concentrație, curentul se naște datorită tendinței celor 2 soluții de a ajunge la aceeași concentrație |
| 6) | $\text{H}^{\circ} \longrightarrow \text{H}^{+} + 1e^{-}$ | $\text{Fe}^{3+} + 1e^{-} \longrightarrow \text{Fe}^{2+}$ | $\text{H}_2 + \text{Fe}^{3+} \longrightarrow 2\text{H}^{+} + 2\text{Fe}^{2+}$ |
| 7) | $\text{Zn} \longrightarrow \text{Zn}^{2+} + 2e^{-}$ | $\text{H}^{+} + 1e^{-} \longrightarrow \text{H}^{\circ}$ $\text{AgCl} \longrightarrow \text{Ag}^{+} + \text{Cl}^{-}$ | $\text{Zn} + 2\text{H}^{+} \longrightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2$ |
| 8) | $\text{Zn} \longrightarrow \text{Zn}^{2+} + 2e^{-}$ | $\text{Ag}^{+} + 1e^{-} \longrightarrow \text{Ag}$ $\text{AgCl} + 1e^{-} \longrightarrow \text{Ag} + \text{Cl}^{-}$ | $\text{Zn} + 2\text{AgCl} \longrightarrow 2\text{Ag} + \text{ZnCl}_2$ |

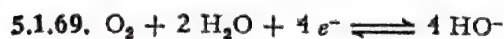
 5.1.66. a) $\text{Zn}/\text{ZnSO}_4/\text{CuSO}_4/\text{Cu}$; b) $\text{Zn}/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Cu}$; c) $\text{Zn}/\text{NH}_4\text{Cl}_{(s)}/\text{MnO}_2/\text{C}$;

 d) $\text{Pt}(\text{H}_2)_{1\text{atm}}/\text{H}^{+}/\text{KCl}, \text{Hg}_2\text{Cl}_{2(s)}/\text{Hg}$; e) $\text{Pb}/\text{PbSO}_4, \text{H}_2\text{SO}_4 40\%/\text{PbO}_2/\text{Pb}$.

 5.1.67. c) $\text{Pb}/\text{PbCl}_{2(s)}/\text{HCl}/\text{H}_2$

$$5.1.68. \epsilon_{2H^+/H_2} = \epsilon^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[H_{so}^+]^2}{p_{H_2}}$$

a) $\epsilon_{2H^+/H_2} = 0,059 \lg 10^{-7} = -0,413 \text{ V}$; b) Soluția 20% HCl are $C_m = 6$. $\epsilon_{2H^+/H_2} = 0,059 \lg 6 \approx 0,046 \text{ V}$.



$$\epsilon_{O_2} = \epsilon^\circ + \frac{0,059}{4} \lg \frac{p_{O_2}}{[HO^-]^4}$$

$$\epsilon_{O_2} = 0,401 - 0,059 \lg 10^{-7} = 0,814 \text{ V}$$

$$5.1.70. E^\circ = \epsilon_{O_2} - \epsilon_{H_2} = 1,227 \text{ V}$$

$$5.1.71. \epsilon_{Zn^{2+}/Zn} = 0,76 + \frac{0,059}{2} \lg 10^{-1} = -0,7895 \text{ V}$$

$$\epsilon_{Cu^{2+}/Cu} = 0,34 + \frac{0,059}{2} \lg 10^{-2} = 0,281 \text{ V}$$

$$E \sim 1,07 \text{ V}$$

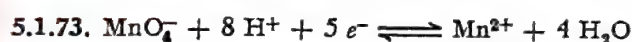
$$5.1.72. a) \epsilon_{Mg^{2+}/Mg} = \epsilon^\circ + \frac{0,059}{2} \lg 10^{-1}$$

$$2,61 = \epsilon_{calomel} - \epsilon_{Mg^{2+}/Mg}; \epsilon_{Mg^{2+}/Mg} = -2,34 \text{ V}$$

$$0,612 = \epsilon_{calomel} - \epsilon_{Cd^{2+}/Cd}; \epsilon = -0,4 \text{ V}$$



$$E = \epsilon_{Cd}^\circ - \epsilon_{Mg}^\circ = 1,99 \text{ V}$$

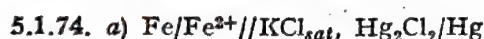


$$\epsilon = \epsilon^\circ + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}]}$$

$$\epsilon_1 = 1,5 + \frac{0,059}{5} 8 \cdot \lg 10^{-1} = 1,4 \text{ V}$$

$$\epsilon_2 = 1,5 + \frac{0,059}{5} 8 \cdot \lg 10^{-4} = 1,12 \text{ V}$$

b) Aciditatea mărește puterea oxidantă a oxidantului.



$$E^\circ = 0,682 \text{ V}$$

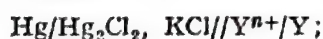


$$E^\circ = 0,098 \text{ V}$$

$$5.1.75. a) E = 1,5 - 0,77 = 0,73 \text{ V}$$



$$\epsilon_{X^{n+}/X} = -0,76 \text{ V}; Zn = X$$



$$\epsilon_{Y^{n+}/Y} = 0,8 \text{ V}; Y = Ag$$

b) $E = 1,56 \text{ V}$

5.1.78. a) Consumindu-se 0,03 echivalenți de Zn rezultă pentru cantitatea de electricitate valoarea $0,03 \cdot 96500 = 2895 \text{ C}$.

b) masa $Cu = 0,03 \cdot 32 = 0,96 \text{ g}$.

5.1.79. a) Fe/mediul corosiv//KCl, Hg₂Cl₂/Hg
acid

b) Al/NaOH sol//KCl, Hg₂Cl₂/Hg

5.1.80. (Fe)/Zn/mediul corosiv//KCl, Hg₂Cl₂/Hg

5.1.81. a) Aluminiul fiind oxidat și având un strat protector, anodul va fi Zn;
Zn/sol. NaCl/Al;

b) Al/H₂SO₄/Zn.

5.1.82. Dacă se notează cu m , masa plăcuței de Fe, se determină valoarea lui m din relația:

$$m + \frac{95 m \cdot M \text{ FeO (OH)}}{200 \cdot A_{\text{Fe}}} - \frac{95 m}{200} - m = 33;$$

$$m = 117,8447 \text{ g.}$$

b) $t = 1 \text{ an.}$

5.1.83. (A-) $\text{Cu} \longrightarrow \text{Cu}^{2+} + 2 e^-$

(K+) $\text{Zn}^{2+} + 2 e^- \longrightarrow \text{Zn}$

Are loc electroliza pentru că potențialul exterior este mai mare ca E a pilei.

5.1.84. a) Valorile potențialelor de electrod indică depunerea iodului.

$$\varepsilon_{\text{I}_2}^0 < \varepsilon_{\text{Br}_2}^0$$

b) Se calculează după relația lui Nernst.

$$\varepsilon_{\text{I}^-/\text{I}_2} = 0,825 \text{ V}$$

Se depune întâi bromul.

$$\varepsilon_{\text{Br}^-/\text{Br}_2} = 0,775 \text{ V.}$$

5.1.86. a) $\text{X}_2 + 2 \text{K} \longrightarrow 2 \text{KX}$ $A_{\text{X}} = \frac{24,9 \cdot 39 - 5,85 \cdot 39}{5,85} = 127;$

b) $E_e = \varepsilon_a - \varepsilon_c + RI.$

La anod are loc procesul $\text{I}^- + \text{Ag} \rightleftharpoons \text{AgI} + e^-$; $\varepsilon^0 = -0,15 \text{ V}$

$$\varepsilon_a = -0,15 + 0,059 \lg \frac{1}{[\text{I}^-]} = -0,119 \text{ V}$$

$$\varepsilon_c = -0,413 \text{ V}; 2 \text{H}^+ + 2 e^- \rightleftharpoons \text{H}_2$$

$$E_e = -0,119 + 0,413 + 0,02 = 0,296 \text{ V.}$$

5.1.87. Potențialul catodului la început este 0,3105 V și dacă concentrația Cu^{2+} scade de 10³ ori atunci $\varepsilon = 0,163 \text{ V}$. S-a negativat cu aproximație 0,1475 V, ceea ce corespunde la

$$5 \cdot \frac{0,059}{2} \text{ V.}$$

b) $E_e = \varepsilon_a - \varepsilon_c + \eta_a$

$$E_e = 1,23 - 0,3105 + 0,5 \sim 1,42 \text{ V.}$$

5.1.88. Intervine supratensiunea hidrogenului și a oxigenului pe electrozi de plumb și atunci descompunerea apei are loc la tensiuni mai ridicate ca 2,02 V ($E_{\text{acumulator}}$).

5.1.89. $E_e = E_p + RI$; $I = \frac{E_e - E_p}{R}$; $m_{\text{Ni}} = 0,684 \text{ g.}$

5.1.90. Se vor folosi NH₃ sau KCN ca agenți de complexare și complexii formați au constante de instabilitate foarte diferite.

5.1.91. 1) În cazul electrolizei cu electrozi inerti, cînd intervine fenomenul de polarizare al electrozilor,

$$I = \frac{n E - E_{\text{polarizare}}}{R + n r} \quad n = \text{numărul de elemente galvanice,}$$

$r = \text{rezistența interioară.}$

$$I = 2,25 \text{ A}; m_{\text{Cu}} = 1,343 \text{ g.}$$

2) Dacă electrozii sînt de cupru, nu are loc polarizarea

$$I = \frac{n E}{R + n r}; \quad I = 3 \text{ A}; \quad m_{\text{Cu}} = 1,79 \text{ g.}$$

Se formează H_2SO_4 în spațiul anodic, pentru că descărcarea ionilor HO^- induce disocierea unui număr mare de molecule de apă și deci are loc o acumulare a ionilor H_{aq}^+ în jurul anodului.

5.1.92. $C_{\text{NaOH}\%} = 60\%$

– Pe catodul de Hg, supratensiunea hidrogenului este foarte mare și se descarcă Na^+ .

– Pe catod de Fe, supratensiunea H_2 este foarte mică, deci se descarcă H_{aq}^+ .

5.1.93. Se determină 1,5 echivalenți de clorură electrolizată, deci 1,5 echivalenți de metal.

$$\text{masa soluției} = 294,3 + 0,15 (A + 17) - 0,15 \cdot 18$$

$$A = 39 \rightarrow \text{K}; \quad m = 111,75 \text{ g KCl}$$

5.1.94. Dacă cei 0,04 moli FeCl_3 s-ar fi redus total, ar fi trebuit să se formeze 0,06 moli Cl_2 . Rezultă că intensitatea curentului fiind mică, ionul Fe^{3+} s-a redus doar pînă la Fe^{2+} . $t = 53,6 \text{ h}$.

5.1.95. $Q_p = 18,65 \text{ F}$

$$Q_t = 12 \text{ F}$$

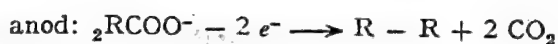
$$\eta = 64,34\%.$$

5.1.96. Fiind legate în serie $Q_1 = Q_2$

$$\frac{m_1 \cdot F \cdot Z_1}{A_1} = \frac{m_2 \cdot F \cdot Z_2}{A_2}; \quad A_{2t} = 108 \rightarrow \text{Ag}$$

5.1.97. a) HCOO^-Na^+ ; b) $\text{Na}^+\text{OOC} - (\text{CH}_2)_2 - \text{COO}^-\text{Na}^+$

5.1.98. RCOO^-Na^+



$$\frac{n_{\text{CO}_2}}{n_{\text{hidrocarbură}}} = \frac{2}{1}; \quad n_{\text{moli hidrocarbură}} = 5;$$

$$M = 30 \rightarrow 10 \text{ moli acetat de Na} = 820 \text{ g}$$

b) $V_{\text{H}_2} = 120 \text{ l (c.n.)}$

5.1.99. Din ecuația reacției $\text{C}_6\text{H}_{6-x}(\text{NO}_2)_x + 6x\text{H}^+ \rightarrow$ și a cantității de hidrogen consumată rezultă relația masei moleculare a nitroderivatului și a lui x (numărul de atomi de H substituiți cu grupări NO_2)

$$M = \frac{8,4 \cdot 6x}{0,6} = 72 + (6 - x) \cdot 46$$

$$x = 2 \rightarrow \text{Dinitrobenzenul.}$$

5.1.100. Se determină t din relația lui Faraday;

$$t = 79,77 \text{ zile.}$$

5.1.101. Grosimea stratului = $\frac{\text{volumul (V)}}{\text{suprafață (S)}}$.

$$\text{Grosimea} = 0,121 \text{ mm}; \quad V = \frac{m}{\gamma} = \frac{A \cdot 0,1 \cdot \pi \cdot dl}{2 F \cdot \gamma}; \quad 0,1 = \frac{I}{S} = \frac{I}{\pi dl}$$

5.1.102. $m_{\text{Ni}} = S \times \text{grosimea} \times \gamma_{\text{Ni}}$

$$t_{\text{Ni}} = 4,1 \text{ h}$$

$$m_{\text{Cr}} = 2,19 \text{ g}; \quad t_{\text{Cr}} = 4,06 \text{ min}$$

5.1.105. 0,742 V

$$5.1.106. \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = -1,2$$

5.1.107. $E_{\text{eq}} < 0,063 \text{ V.}$

5.2. ECHILIBRE ÎN SISTEME OMOGENE LICHIDE

5.2.1. b) 3 moli.

5.2.3. $C_m = 1,55 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$.

5.2.4. $\alpha = 0,6$;

5.2.6. $C_m = 0,01 \text{ molar}$; $[\text{H}^+]_1 = 1,2 \cdot 10^{-4}$; $[\text{H}^+]_2 = \frac{0,01}{5} \cdot 0,2 = 4 \cdot 10^{-4}$; $\frac{[\text{H}^+]_2}{[\text{H}^+]_1} = 3,3$,

5.2.8. $K_a = \alpha^2 \cdot C$; $K_a = 4 \cdot 10^{-10}$;

5.2.9. $0,1125 \cdot 10^{-3} \text{ molar}$.

5.2.11. $[\text{HO}^-] = 1,34 \cdot 10^{-3}$; $[\text{H}^+] = 7,46 \cdot 10^{-12}$ — vezi (5.1).

5.2.12. $K_a \approx 10^{-10}$.

5.2.13. $C_m = \frac{K_a}{\alpha^2} = 0,1 \text{ molar}$; $[\text{H}^+] = \sqrt{K_a C_m} = 2,57 \cdot 10^{-3}$.

5.2.14. $C_m = \frac{[\text{H}^+]^2}{K_a} = 10^{-2}$; $\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C_m}} = 2 \cdot 10^{-4}$.

5.2.15. $\alpha = 3,16 \cdot 10^{-4}$; $[\text{H}^+] = 3,16 \cdot 10^{-7}$; $[\text{HO}^-] = 3,16 \cdot 10^{-8}$.

5.2.17. $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{CH}_3 - \text{COO}^-] = 1,34 \cdot 10^{-3}$; $[\text{CH}_3 - \text{COOH}] = 9,866 \cdot 10^{-2}$.

5.2.18. $K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CN}^-]}{[\text{HCN}]}$; $K_a = 4 \cdot 10^{-10}$; $C_m = 9,998 \cdot 10^{-3} + 2 \cdot 10^{-6} = 10^{-2}$.

5.2.19. $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$; $[\text{Cl}^-] = 0,0625 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$; $[\text{NO}_3^-] = 0,0375 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$.

5.2.20. $[\text{H}_3\text{O}^+]_1 : [\text{H}_3\text{O}^+]_2 = \sqrt{K_a} : \sqrt{K_a} \cdot 0,2 = \sqrt{5}$.

5.2.25. a) $C_m = \frac{5 \cdot 10^{-5} \cdot 10^3}{250} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$; $\text{pH} = 3,7$; $\text{pOH} = 10,3$.

b) Se calculează numărul de moli de acid din 250 ml soluție.

$\alpha = \frac{N'}{N}$ (5.4); $N = \frac{[\text{H}^+]}{\alpha} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ moli}$; $2 \cdot 10^{-3} \text{ moli NaOH}$; 20 ml sol. NaOH.

5.2.26. $[\text{H}^+]_{\text{total}} = 0,667 \cdot 10^{-2} + 0,333 \cdot 10^{-5} = 6,6733 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$; $\text{pH} = 2,17$.

5.2.27. $C_{m1} = 0,025 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$; $[\text{HO}^-] = 0,025 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$; $\text{pH} = 12,39$; $C_{m2} = 0,01 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$; $\text{pH} = 12$; $[\text{H}^+]_1$; $[\text{H}^+]_2 = 0,4$.

5.2.28. Total moli HCl: $10^{-3} + 0,2 = 0,201$; $C_m = 0,251 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$; $\text{pH} = 0,6$.

5.2.29. $5 \cdot 10^{-3} \text{ moli HNO}_3$ scoși; $C_{\text{final}} = 0,075 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$; $\text{pH} = 1,12$.

5.2.30. mol total = 0,010402; $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,026 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$; $\text{pH} = 1,58$.

5.2.31. $\text{pH} = 12,4$.

5.2.32. a) $\text{pH} = 3,17$; b) $\text{pH} = 3,51$.

5.2.33. $\alpha_1 = 0,0134$; $\text{pH} = 2,87$; $\alpha_2 = 0,0154$; $\text{pH} = 2,93$.

5.2.34. Total mol $\text{HO}^- = 0,01 (\text{NaOH}) + 2 \cdot 10^{-3} (\text{KOH}) + 1,34 \cdot 10^{-4} (\text{NH}_4\text{OH}) = 0,012134$; $[\text{HO}^-] = 0,02 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$; $\text{pH} = 12,3$.

5.2.35. $[\text{H}_3\text{O}^+]_1 = 0,083$; $[\text{H}_3\text{O}^+]_2 = 5,18 \cdot 10^{-3}$; $\text{pH} = 2,28$.

5.2.36. $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,41 \cdot 10^{-5}$; $\text{pH} = 4,85$.

5.2.40. $[\text{H}_3\text{O}^+] = 3,74 \cdot 10^{-13}$; $\text{pH} = 12,42$.

5.2.41. $C_m = 2 \cdot 10^{-2}$.

5.2.42. 40 ml.

5.2.43. $V = \text{ml soluție NaOH}$; $0,02 - 10^{-5} \cdot V = 2 \cdot 10^{-7} + 10^{-9} \cdot V$; $V = 1,999 \text{ ml}$.

5.2.44. $C_m = 0,8$.

5.2.45. a) $0,83 \text{ cm}^3$; b) 10 ml.

- 5.2.46. $a + b = 400$; $6,027 \cdot 10^{-3}a - 5 \cdot 10^{-4}b = 4 \cdot 10^{-3}$; $a = 31,25 \text{ cm}^3$.
- 5.2.47. a) $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,018 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$; $\text{pH} = 1,744$; b) $8,99 \text{ ml}$.
- 5.2.48. $V = \text{ml}$ soluție cu $\text{pH} = 12$; $10^{-1} V \text{ ml}$ soluție inițială.
- 5.2.52. $[\text{H}_3\text{O}^+] = 2,35 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, $\text{pH} = 4,62$.
- 5.2.53. $[\text{H}_3\text{O}^+] = 6,32 \cdot 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$; $\text{pH} = 11,2$; $\alpha = 1,58 \cdot 10^{-2}$.
- 5.2.54. $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,15 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$; $\text{pH} = 8,93$.
- 5.2.55. $3,16 \text{ ori}$ $[\text{HO}^-] = 1,05 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$; $\text{pH} = 9,02$.
- 5.2.56. $[\text{HO}^-] = 1,58 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$; $\text{pH} = 11,19$.
- 5.2.57. $[\text{CH}_3 - \text{COO}^-] = 9,998 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$.
- 5.2.58. $0,04 \text{ mol}$.
- 5.2.59. $[\text{H}_3\text{O}^+] = 6,45 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$; $\text{pH} = 5,2$.
- 5.2.60. $[\text{HO}^-] = 1,83 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$; $\text{pH} = 9,26$; $\alpha = 3 \cdot 10^{-5}$.
- 5.2.62. $[\text{H}^+] = 1,67 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$; $\text{pH} = 5,79$.
- 5.2.63. $[\text{HO}^-] = 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$; $\text{pH} = 8$.
- 5.2.64. $[\text{HO}^-] = 3 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$; $\text{pH} = 8,48$; $\alpha = 1,8 \cdot 10^{-4}$.
- 5.2.65. $0,015 \text{ mol NaOH} - 7,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol HCN} = 7,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol NaOH exces}$; $[\text{HO}^-] = 0,0254 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$; $\text{pH} = 12,40$. Ținând seama de $[\text{HO}^-]_{\text{sare}} = 3,16 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Total $[\text{HO}^-] = 0,0254 + 3,16 \cdot 10^{-6}$; $\text{pH} = 12,41$.
- 5.2.66. $C_{\text{sare}} = 0,18$; $C_a = C_b = 0,36$.
- 5.2.67. $[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot K_{\text{HA}}}{C_{\text{NaA}}}}$; $K_{\text{HA}} = 10^{-3}$; $\alpha = 0,1$.
- 5.2.69. $[\text{HO}^-] = 5,14 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$; $\text{pH} = 8,71$.
- 5.2.73. $[\text{HCOOH}] = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$; $[\text{HCOONa}] = 6 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$; $[\text{H}^+] = 3,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$; $\text{pH} = 3,45$.

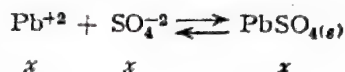
5.3. ECHILIBRE CU FORMARE DE COMPLEXȘI

- 5.3.5. $[\text{Zn}^{+2}] = 3,789 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$;
- 5.3.6. $1,36 \cdot 10^{-6}$.
- 5.3.7. $\frac{(2x + 0,2)^2 \cdot x}{0,1 - x} = 10^{-21}$.

5.4. ECHILIBRE ÎN SISTEME ETEROGENE

- 5.4.4. $60\% \text{ CO}$; $\rho_0 = 1,67 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$.
- 5.4.5. $1 + \alpha \text{ mol final}$; $K_c = \frac{4\alpha^2}{82(1 - \alpha^2)}$; $\alpha = 0,996$; $\% \text{ vol.} = 99,8 \text{ CO}_2, 0,2 \text{ CO}$;
 $\% \text{ masă } 99,686 \text{ CO}_2, 0,314 \text{ CO}_2$.
- 5.4.6. $K_c = 90 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$; $K_p = 1,37 \text{ atm}^{-1}$.
- 5.4.7. a) $K_c = 0,255 \text{ mol}^{1/2} \cdot \text{l}^{-1/2}$.
- 5.4.8. $\rho = \frac{P \cdot \bar{M}}{RT} = 0,48$.
- 5.4.9. $K_p = 12$; 50% .
- 5.4.12. $[\text{Ca}^{+2}] = \sqrt{P_s} = 4,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$; $[\text{Ca}^{+2}]_{\text{efectiv}} = 2,45 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$.

5.4.13. $C_{Pb^{+2}} \cdot C_{SO_4^{2-}} = 1,25 \cdot 10^{-6} > P_s$; se formează;



$(2,5 \cdot 10^{-4} - x)(5 \cdot 10^{-3} - x) = 2 \cdot 10^{-6}$; $x = 2,45 \cdot 10^{-4}$; $C_{Pb^{+2}} = 2,5 \cdot 10^{-4} - 2,45 \cdot 10^{-4} = 5 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$.

5.4.14. $P_{PbSO_4} < P_{CaSO_4}$; $C_{1(SO_4^{2-})} < C_{2(SO_4^{2-})}$; $C_{1(Ba^{+2})} > C_{2(Ba^{+2})}$.

5.4.15. Din (5.26); $C_{SO_4^{2-}} = \sqrt[3]{\frac{P_{Ag_2SO_4}}{4}} = 0,0144 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$; $1,6026 \cdot 10^{-3} \text{ moli Ag}_2\text{SO}_4$, respectiv SO_4^{2-} după dizolvare. $V = \frac{1,6026 \cdot 10^{-3}}{0,0144} = 0,111 \text{ l}$.

5.4.16. $S_{Ag_2CO_3} = C_{CO_3^{2-}} = \sqrt[3]{\frac{P_s}{4}} = 1,27 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$; $S_{Ag_2CO_3} = 0,0351 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$.

5.4.17. $C_{Ca^{+2}} \cdot C_{SO_4^{2-}} = 1,875 \cdot 10^{-7} < 2,4 \cdot 10^{-5}$; nu se formează.

$C_{Cl^-} = 2C_{Ca^{+2}} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$; $C_{H^+} = 2C_{SO_4^{2-}} = 1,5 \cdot 10^{-4}$.

5.4.18. $C_{1Ba^{+2}} \cdot C_{1SO_4^{2-}} = 1,25 \cdot 10^{-5} > 1,5 \cdot 10^{-9}$; $C_{2Ba^{+2}} \cdot C_{2SO_4^{2-}} = 5 \cdot 10^{-9} > 1,5 \cdot 10^{-9}$ mai există precipitat.

$(10^{-4} - x)(5 \cdot 10^{-5} - x) = 1,5 \cdot 10^{-9}$; $x = 2,89 \cdot 10^{-5}$.

$C_{fBa^{+2}} = 10^{-4} - 2,89 \cdot 10^{-5} = 7,11 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$.

5.4.19. $P = C_{Ag^+}^2 \cdot \frac{1}{2} C_{Ag^+} = 10^{-12}$; $\frac{200}{1000} \cdot 1,26 \cdot 10^{-4} = 2,52 \cdot 10^{-5} \text{ moli Ag}^+$.

5.4.20. $P = \frac{1}{2} \cdot C_{HO^-} \cdot C_{HO^-}^2 = \frac{1}{2} \cdot C_{HO^-}^3 = 3,42 \cdot 10^{-3}$; $pH = 11,53$.

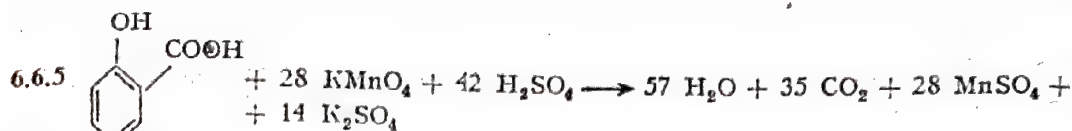
6. PROBLEME RECAPITULATIVE

6.1. $XClnYCl_{n+1}$; $6,2 \cdot n = A$; $\frac{100(71n + 35,5)}{86} = A + 35,5n + A + 1 + (n + 1) \cdot 35,5$; $n = 5$; $A = 31$; PCl_5 ; SCl_6 .

6.2. $0,67 = \frac{2 + M_A}{2 \cdot 22,4}$; $M_A = 28$; $A = CO$; $B = CO_2$; $0,1 \text{ moli BaCO}_3 \rightarrow 0,1 \text{ moli CO}_2$; $33,3\%$ proc. de volum; 44% procent de masă; $P_{CO} : P_{CO_2} = 2$.

6.3. $x = \text{moli Cl}_2 \text{ reacționați cu H}_2$; $\frac{8,96}{22,4} = 2x + \frac{21,3}{71} \cdot x$; $x = 0,1, 0,2 \text{ moli Cl}_2 \text{ exces}$; $2 \cdot 119y + 2 \cdot 166(0,2 - y) = 61,7$; $0,1 \text{ moli KBr}$ și $0,3 \text{ moli KI}$.

6.5. Cenușa: $FeS_2(600 - x) + Fe_2O_3\left(\frac{2x}{3}\right) + \text{impurități}(400) = 1000 - \frac{x}{3}$; $100 \text{ kg cenușă} \rightarrow 3,91 \text{ kg S} \rightarrow 7,33 \text{ kg FeS}_2 \text{ nears}$; $\left(1000 - \frac{x}{3}\right) 7,33 = 100(600 - x)$
 $x = 540 \text{ kg FeS}_2 \text{ ars}$; gaze finale: $4,95 \text{ kmoli O}_2 (5,95\%)$; $69,3 \text{ kmoli N}_2 (83,15\%)$; $9 \text{ kmoli SO}_2 (10,9\%)$.



$$E_{ac} = \frac{138}{28} = 4,928 \text{ (} 4\text{C}^{-1}, \text{C}^{+1}, \text{C}^0, \text{C}^{+3} \text{ vor pierde electroni pentru a ajunge la } \text{C}^{+4} \text{. Total } 28 e^- \text{)}$$

$$V = 280 \text{ cm}^3.$$

6.7. 4,5 g Al, 6,4 g Cu, 2,1 g Fe.

6.8. 400 g soluție; 0,2 moli; $Q_{diz} = 15,316 \text{ kJ}$.

$$Q = mc\Delta t; \Delta t = 9,16; \Delta H_{neutr.} = -57,27 \text{ kJ/echivalent.}$$

$$0,1 \text{ moli } \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow 0,2 E; Q_1 = 0,2 \cdot 57,27 = 11,454 \text{ kJ.}$$

$\text{Zn}/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Cu}$ pilă ireversibilă ($\text{Zn} - 2e^- \longrightarrow \text{Zn}^{+2}$; $2\text{H}^+ + 2e^- \longrightarrow \text{H}_2$); $\text{Pb}/\text{PbSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Cu}$ (pasivarea electrodului de Pb).

6.9. $\varepsilon_1 = \varepsilon_{\text{calomel}} + \varepsilon_{\text{Mg}/\text{Mg}^{+2}}$; $\varepsilon_{\text{Mg}^{+2}/\text{Mg}} = \varepsilon^\circ + \frac{0,059}{2} \lg 10^{-1} = \varepsilon^\circ - 0,0295 = -2,3405$;

$\varepsilon_{\text{Mg}^{+2}/\text{Mg}} = -2,37 \text{ V}$; $\varepsilon_2 = \varepsilon_{\text{calomel}} - \varepsilon_{\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}}$; $\varepsilon_{\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}} = \varepsilon^\circ + \frac{0,059}{2} \lg 10^{-2} = \varepsilon^\circ - 0,059 = -0,449 = \varepsilon^\circ - 0,059$; $\varepsilon^\circ = -0,44 \text{ V}$; pila: $\text{Mg}/\text{Mg}^{+2}/\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}$. $E = -0,44 + 2,37 = 1,93 \text{ V}$.

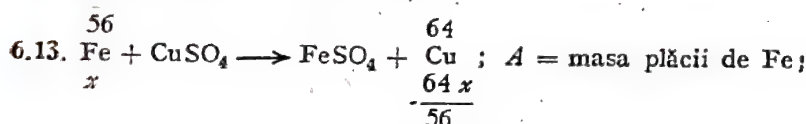
6.10. 0,1 at gram; $\Delta H = -232,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$; $\Delta G = -230,75 \text{ kJ}$; $\Delta G = Z \cdot F \cdot E$; $E = 1,2 \text{ V}$.

6.11. $\lg [\text{H}^+] = \frac{0,263 - 0,242}{0,059} = 3,56 \cdot 10^{-1}$; $C_m = 0,44$.

6.12. $\varepsilon_{\text{cat}} = \varepsilon^\circ + \frac{0,059}{2} \lg [\text{Zn}^{+2}]_t - \frac{0,059}{2} \lg \frac{1}{k} [\text{NH}_3]^4$

$$\varepsilon_{\text{cat}} = 0,76 + \frac{0,059}{2} - \frac{0,059}{2} \lg 25 \cdot 10^8; \varepsilon_{\text{cat}} \sim -1 \text{ V.}$$

Dacă se complexează unii cationi dintr-un amestec, potențialul catodic se negativează și valorile potențialelor se vor distanța.



$$A - x + \frac{64x}{56} = A + 0,4; x = 2,8; 3,2 \text{ g Cu depus; } Q = 9650 \text{ C} = 2,68 \text{ Ah.}$$

6.14. c) $m \approx 0,184 \text{ g}$.

6.16. $\frac{0,08}{0,02} = \frac{k [1]^{n_A} [0,5]^{n_B}}{k [0,5]^{n_A} [0,5]^{n_B}}$; $n_A = 2$, respectiv $n_B = 1$; $v = k [\text{NO}]^2 \cdot [\text{Cl}_2]$.

6.17. $v = k [\text{A}]^2$.

6.18. Se determină ordinul de reacție din expresia vitezei, folosind unitatea de măsură

$$\langle [\text{A}]^n \rangle = \frac{\text{mol}^2}{\text{l}^2}; \text{ordinul } 2.$$

$$k = 0,4 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}.$$

6.19. c) . .



$$6.21. [\text{O}_2] = 6,55 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1};$$

$$v = 26,88 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}.$$

$$6.22. a) k = \frac{1}{t} \left[\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} \right]; k = 1,33 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{min}^{-1}$$

$$b) t_1 = 15 \text{ min}; t_2 = 5 \text{ min}; t_3 = 2,14 \text{ min}; t_4 = 1 \text{ min}.$$

$$6.23. K = -(-0,585 \cdot 10^{-4}) 2,3016 = 1,346 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}; \ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT};$$

$$A = 1,61 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}; A = p \cdot z;$$

$$b) k = \frac{1}{t} \ln \frac{p_0}{0,4 \cdot p_0}; t = 15\,663,089 \text{ sec} = 4,35 \text{ h}.$$

$$6.24. a) k = 4,462 \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1}; t_{1/2} = 155,3 \text{ h};$$

$$b) k_{100\text{h}} = \frac{1}{100} \ln \frac{0,5}{C_t}.$$

$$C_t = 0,32\%; \eta = \frac{0,5 - 0,32}{0,5} \cdot 100 = 36\%.$$

$$6.26. p_e = C_0 RT; p = C_0 (1 + \alpha) RT; \frac{p_0}{p} = \frac{1}{1 + \alpha}; k = \frac{1}{t} \ln \frac{1}{1 + \alpha}; \alpha = 0,305;$$

$$p = 1,322 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2.$$

$$6.27. C_0 = 0,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}; C_t = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}; v_1 = 5 v_2.$$

$$6.28. \lambda = \frac{1}{t_{1/2}} \ln \frac{N_0}{N}; N_0 = \frac{2 \cdot 0,29 \cdot 6,023 \cdot 10^{23}}{87} = 4 \cdot 10^{21} \text{ nuclee}; N = 3,9 \cdot 10^{21} \text{ nuclee}.$$

$$6.31. a) \text{ Din unitățile de măsură ale factorului preexponențial, ordinul de reacție este 1; } V_e = k \cdot C_0; V_e = k \cdot C_0^2 \text{ (ord. 2)}$$

$$b) \text{ număr mai mare de ciocniri; } c) \text{ nu există radicali liberi.}$$

$$6.33. \text{ I } m_{\text{H}_2\text{O}} = 19,6 \text{ kg}; m_{\text{HNO}_3} = 43,9 \text{ kg (27,18\% HNO}_3\text{)}.$$

$$\text{II } m_{\text{H}_2\text{O}} = 24,5 \text{ kg}; m_{\text{HNO}_3} = 39 \text{ kg (24,14\% HNO}_3\text{)}.$$

$$v_1 = k [\text{C}_6\text{H}_6] \left[\frac{43,9}{63 \cdot V} \right]; v_2 = k [\text{C}_6\text{H}_6] \left[\frac{39}{63 \cdot V} \right]; \frac{v_1}{v_2} = 1,125.$$

$$6.34. -10^\circ\text{C}/0^\circ\text{C}: Q_1 = mc\Delta T = 418 \text{ J}; \text{ topirea gheții } Q_2 = n \cdot \Delta H_{\text{top}} = 6\,734,4 \text{ J}; \text{ apă } 0^\circ\text{C}/100^\circ\text{C}: Q_3 = mc\Delta T = 8360 \text{ J}; \text{ vaporizare } Q_4 = n\Delta H_{\text{vap}} = 45\,051 \text{ J}; \text{ Total } 60\,563,4 \text{ J}.$$

$$6.39. \Delta U = Q - p\Delta V; Q = \Delta U + p(V_g - V_e); Q = \Delta U + pV_g; \Delta U = Q - RT;$$

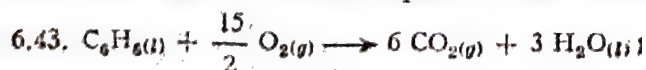
$$\Delta U = 40,84 - \frac{8,31 \cdot 373}{1000} = 37,75 \text{ kJ}.$$

$$6.41. T > \frac{\Delta H}{\Delta S}. \text{ Peste anumite valori apar reacții secundare de descompunere în elemente}$$

$$\text{a produșilor de reacție.}$$

$$\text{Aplicație: } T > 1709 \text{ K (în practică reacția are loc la } 1700 \text{ K)}.$$

$$6.42. T > 686^\circ\text{C}; \text{ se lucrează practic între } 650-900^\circ\text{C}.$$



$$\Delta H^\circ = 6H^\circ_{\text{CO}_2} + 3H^\circ_{\text{H}_2\text{O}} - H^\circ_{\text{C}_6\text{H}_6}$$

$$\Delta H = -3132,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}; \Delta H_{298} = -3132,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 1,5 \cdot 2 \cdot 4,18 \cdot 298.$$

$$- \frac{1}{1000} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -3129,19 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

$$6.44. \frac{\Delta G_T - \Delta H_0}{T} = \left(\frac{G_T - H_0}{T} \right)_{C_2H_2} + 3 \left(\frac{G_T - H_0}{T} \right)_{H_2} - 2 \left(\frac{G_T - H_0}{T} \right)_{CH_4} =$$

$$= -52,6 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{grad}^{-1};$$

$$\frac{\Delta G_T}{T} = \frac{\Delta G_T - \Delta H_0}{T} + \frac{\Delta H_0}{T}; \quad \frac{\Delta G_T}{1773} = -52,6 + \frac{90\,700}{1773} = -1,44$$

$\Delta G_T = -2,56 \text{ kcal}$; reacția are loc.

$$6.45. [AB] = \frac{2 \cdot 0,093}{6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}; \quad 30,23\% \text{ A}_2; \quad 63,56\% \text{ B}_2; \quad 6,21\% \text{ AB.}$$

$$6.46. \frac{v_1}{v'_1} = \frac{k_1 [PCl_5]}{k_1 [2 PCl_5]} = \frac{1}{2}; \quad \frac{v_2}{v'_2} = \frac{[PCl_5] [Cl_2]}{[2 PCl_5] [2 Cl_2]} = \frac{1}{4}.$$

$$6.47. \bar{v} = \bar{k} \frac{[NH_3]}{[H_2]^{3/2}}; \text{ se verifică } \bar{k} = \frac{\bar{k}}{\bar{k}} = \frac{[NH_3]^2}{[N_2] [H_2]^3}.$$

$$6.48. K_c = \left(\frac{V}{x} \right)^{1/2} \text{ l}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2} \quad (V = \text{volumul vasului}; \quad x = \text{moli la echilibru})$$

$$SO_2 : O_2 = 4 : 3.$$

$$6.49. \text{Inițial } 2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ HCl}, 0,75 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} O_2; \text{ final } 0,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} O_2; \quad K_c = 0,125 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

$$6.50. x = \text{moli } C_2H_6 \text{ reacționați}; \quad \frac{1,4}{2,1} = \frac{1}{1+x}; \quad x = 0,5; \quad K_p = 0,7 \text{ atm}; \quad K_x = 0,33 \text{ mol}.$$

$$6.51. K = \frac{0,8^2}{(1-0,8)(x-0,8)}; \quad x = 1,6 \text{ moli alcool.}$$

$$6.52. \alpha = 33,3\%; \quad K_p = 0,625 \text{ atm}; \quad K_c = 7,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}.$$

6.53. De 2 ori.

$$6.54. K'_p = \frac{1}{K_p} = 0,0417 \text{ atm}; \quad K'_p = \frac{\frac{xRT}{v} \left(2 + \frac{xRT}{v} \right)}{(0,75 - x) \cdot \frac{RT}{v}}; \quad x = 0,015; \quad \alpha = 2\%.$$

$$6.55. \rho = \frac{pM}{RT}; \quad \bar{M} = 33,32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}; \quad 33,32 = \frac{x}{100} 32 + \frac{100-x}{100} 48;$$

$$x = 91,75\% O_2; \quad 8,25\% O_3; \quad \text{consumat: } 12,375 \text{ moli } O_2; \quad \text{inițial: } 104,125 \text{ moli } O_2;$$

$$\alpha\% = \frac{12,375}{104,125} \cdot 100 = 11,88\%.$$

$$K_p = \frac{X_{O_3}^2}{X_{O_2}^3 \cdot p} = 0,00587 \text{ atm}^{-1}; \quad K_c = \frac{K_p}{(RT)^{\Delta n}} = K_p (RT)^1 = 1,829 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

$$6.56. M = 82,5; \quad K_p = 0,046 \text{ atm.}$$

$$6.57. 51,4 \text{ atm.}$$

$$6.58. p = \frac{nRT}{V}; \quad 0,041 = \frac{\left(0,4 \frac{RT}{V} \right) \left(0,4 \frac{RT}{V} \right)}{(x - 0,4) \frac{RT}{V}}; \quad x = 64,4 \text{ moli.}$$

$$6.62. K = 50; \quad 0,1 \text{ mol } H_2; \quad 1,4 \text{ mol } I_2; \quad 2,7 \text{ mol HI.}$$

$$6.63. C_m = \frac{22}{36,5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}; \text{ după diluare } C_m = \frac{22}{6 \cdot 36,5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}; \text{ raportul } \frac{[H_3O^+]_1}{[H_3O^+]_2} = 6.$$

$$6.64. [H_3O^+] = 0,6 \text{ molar.}$$

$$6.65. V = 0,33 \text{ ml soluție HCl.}$$

$$6.66. V = 19,2 \text{ ml.}$$

6.67. a) $\frac{V_1}{V_2} = \frac{C_{n2}}{C_{n1}}$; $C_{n2} = 0,2$; 1000 ml sol ... 0,2 · M
250 3,7

$M = 74$

$C_n H_{2n} O_2 = 74$; $n = 3$; $C_2 H_5 - COOH$; b) $K_a = C\alpha^2$; $\alpha = 0,008$; c) $\alpha_2 = 0,08$; $C_2 = 2 \cdot 10^{-3}$ molar; $V = 2,5 \cdot 10^4 - 250 = 24750$ ml apă; d) La echilibru (moli): $0,2 - 0,1 = 0,1$ acid; $16 - 0,1 = 15,9$ acid; $0,1$ ester; $60 + 0,1 = 60,1$ apă; $K_e = 3,78$.

6.68. $[HO^-] = 4 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$; $[H_3O^+] = 2,5 \cdot 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$; $pH = 12,6$; $pOH = 1,4$.

6.69. V ml soluție HCl adăugați $2 \cdot 10^{-4} V$ moli HCl adăugați

1000 ml amestec ... 0,05 moli HCl

$(50 + V)$ ml amestec ... $2 \cdot 10^{-4} V - 5 \cdot 10^{-3}$; $V = 50$ ml sol. HCl.

6.70. $\frac{50 \cdot 0,2 - 100 C_n}{50 + 100} = 10^{-2}$; $C_n = 0,085$.

6.72. $V = \text{ml sol. bază}$: $20 - 0,1 V = 0,02 + 10^{-4} V$; $V = 99,85$ ml.

6.73. $pH = 7$.

6.74. $K_a = \frac{K_{H_2O}}{K_b} = \frac{[HO^-]^2}{C_s}$, unde: $[HO^-] = 7,41 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$;

$K_a = 1,82 \cdot 10^{-5}$; $K_a = \alpha^2 C_{\text{acid}}$; $\alpha = 1,34 \cdot 10^{-2}$.

6.75. $[H^+] = \sqrt{\frac{K_{H_2O} \cdot C_{NH_4Cl}}{K_{NH_4OH}}}$; $K_{NH_4OH} \approx 10^{-5}$; $\alpha = 0,031$.

6.76. $K_b = \frac{K_{H_2O}}{K_a} = 5,55 \cdot 10^{-10}$; $K_b = \alpha^2 \cdot C$; $C = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$.

6.77. 0,1 moli NaCN; $[NaCN] = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$; $K_b = \frac{K_{H_2O}}{K_a} = \frac{[HO^-]^2}{C}$; $[HO^-] = 1,118 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$; $pOH = 2,95$; $pH = 11,05$.

6.78. 0,1 mol $\cdot \text{l}^{-1}$ NaOH (exces). $pH = 13$; 0,05 mol $\cdot \text{l}^{-1}$ NaCN; $[HO^-] = 1,118 \cdot 10^{-3}$; $[HO^-]_{\text{total}} = 1,0118 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. $pH = 13,005$. Obs. Se observă că hidroliza sării nu influențează (în acest caz) sensibil pH-ul soluției.

6.79. 0,1 mol $\cdot \text{l}^{-1}$ HCN (exces); 0,05 mol $\cdot \text{l}^{-1}$ NaCN; soluție tampon. $K_a = \frac{[H^+] C_s}{C_a}$; $[H^+] = 8 \cdot 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. $pH = 9,096$.

6.80. Final 2200 ml sol; 0,1 moli NH_4Cl ; 0,1 moli NH_4OH . (sol. tampon).

$K_b = \frac{[HO^-] C_s}{C_b}$; $C_s = C_b$; $[HO^-] = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$; $pH = 9,3$.

6.81. $5 \cdot 10^{-4}$ moli $[H^+]$ exces; $[H^+] = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$; $[Na^+] = 6 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$; $[Cl^-] = 16 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$; $pH = 2$. $[Ag^+] \geq 6,25 \cdot 10^{-9}$; $x = \text{vol. sol. } AgNO_3$

$\frac{x \cdot 10^{-10} \cdot 10^{-3}}{x + 50} \geq 6,25 \cdot 10^{-9}$; $x = 3,33 \text{ ml}$; $S = \sqrt{P_s} = 10^{-5}$.

6.82. $[S^{2-}] = \frac{K_1 \cdot K_2 \cdot [H_2S]}{[H^+]^2} = 1,44 \cdot 10^{-20} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$;

$[Zn^{2+}] = 1,73 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, respectiv $1,12 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$.

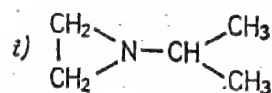
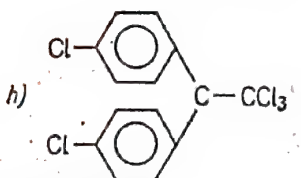
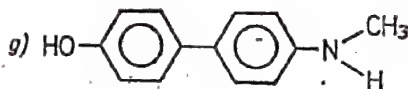
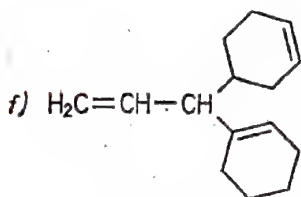
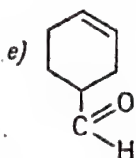
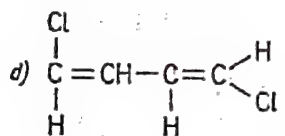
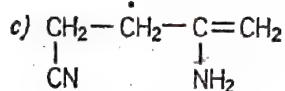
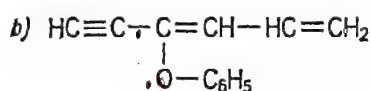
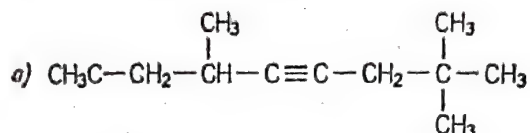
6.83. $x = \text{mol AgBr dizolvat}$; $y = \text{moli AgCl dizolvat}$; $(x + y)x = 5 \cdot 10^{-13}$; $(x + y)y = 1 \cdot 10^{-10}$; $x = 4,987 \cdot 10^{-6}$; $y = 9,975 \cdot 10^{-6}$.

6.84. $[Cl^-] = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$; $[Ag^+] = \frac{0,1}{100} \cdot 10^{-3} = 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$; $[Cl^-] = 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Această valoare reprezintă concentrația ionilor Cl^- în soluție. Au precipitat $0,999 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} Cl^-$; necesari: $10^{-4} + 0,999 \cdot 10^{-3} = 1,099 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} Cl^-$.

7. RELAȚII ÎNTRE STRUCTURA ȘI REACTIVITATEA COMPUȘILOR ORGANICE

- 7.1. a) 4-Etil-6 (1, 2-dimetil-pentil)-undecan;
 b) 5,7-Dimetil-4 (2'-metil-propil) 2-octena;
 c) 1-Izopropil, -4-metil-ciclohexan;
 d) 4-Izopropil-1-metil -ciclohexena;
 e) 3-Metil-6 (1'-metil-2'-butin-il)-1-octen-7-ina;
 f) Clorură de 2-hidroxi-4-metoxi-pentanoil;
 g) Di-(β-hidroxi-etil) amina;
 h) Acid 5-amino-3-oxo-ciclohexan carboxilic;
 i) 4 Carboxi-1,5-heptadiena;
 j) Acid-3-amino-2 hidroxi-4-oxo-5-hexenoic;
 k) Acid-2-carbetoxi-ciclohexan carboxilic;
 l) S-1-cloretilamina; izomenul levogir. (Sinister).

7.2.



- 7.3. a) 2-Dimetil-7-metil-octan;
 b) 3,3-Dimetil-, 4-metil 4 (1',1'-dimetil-propil) heptan;
 c) 1,3 Hexadien-5-ină;
 d) Vinox-toluen;
 e) Acid 2-formil ciclohexan carboxilic;
 f) 2-Metil-2-propanol;
 g) O-Dimetil-p-hidroxi anilina.

7.4. a) $(\text{CH}_3)_n$; singura posibilitate pentru această formulă brută este C_2H_6 . Hibridizare sp^3 .

7.5. $\text{X} = \text{C}_6\text{H}_5$; $\text{Y} = \text{C}_2\text{H}_5$ $\text{V}_1 \rightarrow$ ciclohexan scaun;
 $\text{V}_2 \rightarrow$ ciclohexan baie.

7.6. Se determină numărul atomilor de C din relația:

$$2,49 \cdot 28,9 = 12x + 2,4x; \quad x = 5.$$

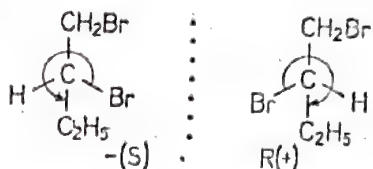
b) neopentan < izopentan < n-pentan

Neopentanul, căci prezintă un singur tip de atomi de C la care poate avea loc substituția.

7.7. a) Se determină n (numărul atomilor de C) din relația:

$$3,36(14n + 160) = 22,4 \cdot 32,4 \quad n = 4.$$

b) Butenă-1



7.8. Dacă x reprezintă numărul de moli de alchenă, la 1 mol amestec, avem $1-x$ moli C_nH_{2n} , Se rezolvă sistemul:

$$\begin{cases} \frac{1-x}{x} = 1,5 \\ 40,8 = 14n \cdot x + (14n - 2)(1-x) \end{cases} \quad \begin{cases} n = 3; \\ x = 0,4 \text{ mol } C_3H_6; \quad C_2H_4; \quad C_3H_4. \end{cases}$$

b) C_3H_4 se identifică prin reacția Tollens $Ag^+C \equiv C - CH_3$.

7.9. Datele problemei indică o alchină. Se rezolvă sistemul:

$$\begin{cases} x + y = 4 \\ x + y - 2x = 2 \end{cases} \quad \begin{aligned} C_nH_{2n-2} + \frac{3n-1}{2} O_2 &\longrightarrow n CO_2 + (n-1) H_2O \\ 3 H_2 + \frac{3}{2} O_2 &\longrightarrow 3 H_2O. \end{aligned}$$

Rezultă că $\frac{3n+2}{2}$ volume oxigen = $\frac{4 \cdot 2,5}{5}$; C_5H_8 ; 2-pentină;

Izomerii: — de poziție și catenă ai pentinei și pentadienel;
— geometrice ai pentadienel 1,3;
— de ciclu.

7.10. Se calculează diferența între procentul de hidrogen din alchină și derivatul dihalogenat.

$$\frac{200n}{14n} - \frac{200n}{14n + 160} = 10,582; \quad n = 4; \quad C_4H_6.$$

b) 2-Butena corespunde datelor din problemă, căci cei 2 atomi de C asimetrici au putere rotatorie identică, avînd aceiași substituenți.

Alcoolul terț-butilic are $pK_a = 19$, avînd mai multe grupări CH_3 cu efect $+I$, ce mărește densitatea de π la atomul de oxigen alcoolic.

7.11. Dacă t este numărul nesaturărilor, din ecuațiile reacțiilor se obține un sistem de 2 ecuații

$$\begin{aligned} C_nH_{2n+2-2t} + Br_2 \cdot t &\longrightarrow C_nH_{2n+2-2t} \cdot Br_{2t} \\ C_nH_{2n+2-2t} + \frac{3n+1-t}{2} O_2 &\longrightarrow n CO_2 + (n+1-t) H_2O \end{aligned}$$

$$\begin{cases} 0,3(14n + 2n - 2t + 160t) = 120,6 & t = 2; \\ 0,3\left(\frac{3n+1-t}{2}\right) = 2,55 & n = 6; \end{cases}$$

C_6H_{10} — 2-Metil-1,3 pentadiena (*cis* și *trans*);

2,4-Hexadiena (*cis-cis*, *cis-trans*, *trans-trans*).

- 7.12. A \rightarrow pentena-1; D \rightarrow 2-Metilbutena-2;
 B \rightarrow pentena-2; E \rightarrow 3-Metilbutena-1.
 C \rightarrow 2-Metilbutena-1;

7.13. $M = 78$. Fiind o reacție S.E, carbocationul cel mai stabil este $H_3C - CH - CH_3$, deci se formează cumen.

7.14. $C_{11}H_{10}$, *p*-Metil terț-butilbenzen, acid tereftalic.

7.15. a) 0,01 moli $AgCl$; $M_{C_xH_{12-x-6}} = 154,5$ g; C_9H_{12} mesitilen (1, 3, 5).

7.16. $m_H = 300$ g. Dacă cifra de nesaturare (N.E.) este $4 + x$, rezultă că există un ciclu benzenic, deci masa moleculară a lui y va fi $M = 78 - x + 46x$

$$\frac{78 - x + 46x}{4200} = \frac{6x}{300}, \text{ Compusul este meta-dinitrobenzen sau para-dinitrobenzen.}$$

b) Nitrarea conduce la un procent mai mic, căci grupa NO_2 ($-E$, $-I$) dezactivează ciclul aromatic.

7.17. a) $N.E. = \frac{18 - 4}{2}$ și singura posibilitate este anhidrida ftalică. Hidrocarbura este O-xilen.

b) Rezultă 2 produși nitro: 1, 2, 3 și 1,2 4 dimetil - nitrobenzen.

c) Prin ozonoliză rezultă: glioxal; metil glioxal; diacetil în raport 3:2:1.

7.18. $M_X = 106$; T = fenoltaleină;
 X = ortoxilen; Z = anhidridă ftalică.

7.19. $CH_3-CH_2-CH=CHCl$. Reactivitate scăzută datorită conjugării $p-\pi$.

7.20. Din produșii de reacție se observă că reactanții deci componenții amestecului sînt $CH_3I \rightarrow 47,65\%$ și $C_2H_5I \rightarrow 52,35\%$.

Se lucrează după algoritmul problemelor de amestec.

- 7.21. A \rightarrow propenă; b) 1-clorpropena *trans* < 1 clorpropena *cis* <
 B \rightarrow clorură de alil; < 2 clorpropena < clorura de alil.
 C \rightarrow propan;
 M \rightarrow bromură de propil;
 N \rightarrow 2-clorpropan.

7.22. a) 1-clor 2-fenil etan; b) 1,3-diclor propan; c) 2-clor propan; d) 1,1-diclor propan;
 e) 2-clorpropena; 2,2-diclorpropan;

7.23. a) butena-1; b) butena-2; c) Izobutena; d) propina.

7.24. 2 clorbutan. Inversia Walden

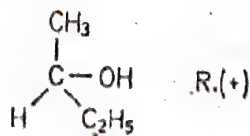
7.25. a) $386,4 \text{ kg toluen} = \frac{420}{100} \cdot x$;

b) $o > p > m$.

7.26. a) Dacă $m_{AgBr} = 1,88$ g, atunci $C_xH_{x+1}Br = C_8H_9Br$.

b) A \rightarrow orto - (tolil) brommetan, căci H - anhidrida ftalică, deci implică o structură orto.

7.27. a) $C_4H_{10}O$.



b) Din cei 7 izomeri va avea T_f cea mai mică eterul 2-metoxipropan.

7.28. $C_6H_{10}O$.

a) Alcoolul terțiar dă ușor reacția cu reactiv Lucas.

b) Izobutena \succ 1-butenă, căci în mecanism A.E carbocationul terțiar mai stabil ca cel secundar.

7.29. $M = 46$; C_2H_5OH ; $CH_3 \rightarrow CH_2 \xrightarrow{\delta^-} O - H$ acid slab; $C_2H_5OH \rightarrow C_2H_5Cl \rightarrow C_2H_5CN \rightarrow C_3H_7NH_2 \rightarrow C_3H_7OH$

7.30. Alcool benzilic (X); $14,81 = \frac{16 \cdot 100}{14n + 10}$;

A \rightarrow $C_6H_5-CH_2Cl$;

B \rightarrow $C_6H_5-CH_2NH_2$.

7.31. A \rightarrow 2-Metil-2-pentanol; B \rightarrow 2-Metil-2-pentena; D \rightarrow propanal; E \rightarrow acetona;

7.32. 1,6 hexadiol

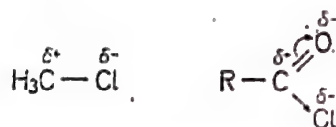
7.33. A \rightarrow *n*-pentanol; B \rightarrow 3-Metil-2-butanol; C \rightarrow Neopentanol;

7.34. 2-propanol și 2-butanol.

7.35. $M_x = 94$; $T_f = E_f \cdot \frac{m}{M}$; Fenol; m = masa substanței dizolvată într-un litru de soluție.

7.36. a) În soluție apoasă există ionul fenolat $C_6H_5-O^-$ cu efectul (+E) mult mai mare ca al grupării OH și activarea ciclului aromatic este puternică.

b) Reacțiile de eterificare și esterificare ale fenolilor sînt transformări S_N2 ; gruparea fenolat este un reactant nucleofil mult mai energic ca fenolul și va acționa asupra unui substrat ce va conține un atom de C mai pozitivat ca:



c) Reacțiile de cuplare sînt transformări SE și-n acest caz fenolatul este substratul negativat.

d) Dizolvarea în NaOH și precipitarea fenolului din fenoxid cu CO_2 , căci:



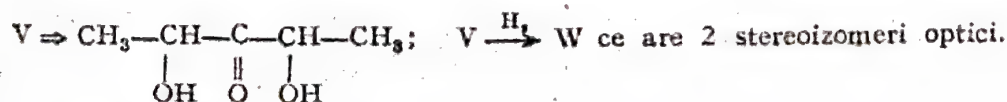
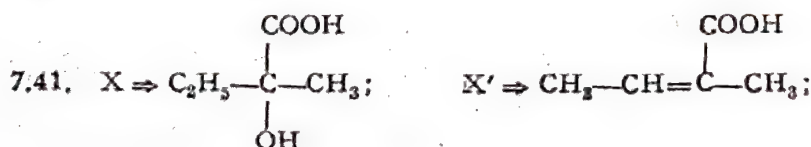
7.37. *m*-aminofenol $<$ *p*-aminofenol $<$ crezol $<$ *meta*-nitrofenol $<$ *p*-nitrofenol $<$ 2, 4, 6 trinitrofenol.

7.38. Numai fenolatul hidrolizează și-n acest caz $pH \sim 11,5$.

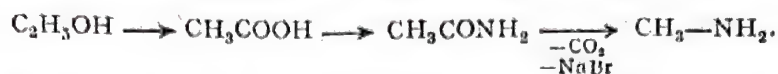
7.39. Eterul este $C_6H_{14}O$, 2-etoxi, 2-metil propan. Se ține cont că alcoolii terțieri suferă deshidratarea în prezența H_2SO_4 , iar halogenurile de alchil terțiere suferă o dehidrohalogenare:



7.40. Pirocatechina.

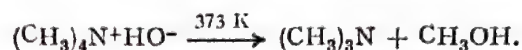
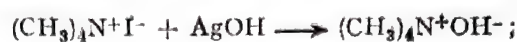


7.42. a) $C_2H_5-NH_2$.

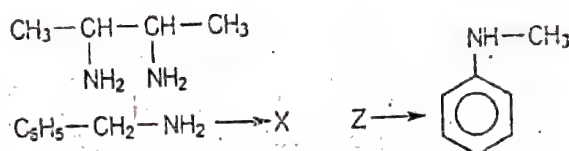


7.43. Dacă precipitatul este galben s-a format AgI (0,01 moli). Rezultă 1 mol sare cuaternară $M = 201$.

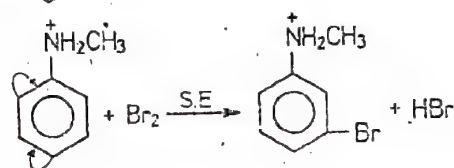
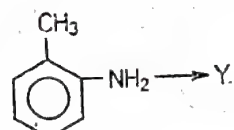
Dacă se determină n din relația $4(14n + 1) = 60$ rezultă că au loc transformările:



$$x = \frac{88 \cdot 0,56}{22,4 \cdot 1,1} = 2$$



7.45.



7.46. A \rightarrow anilina; B \rightarrow N-metilanelina; C, C' \rightarrow o și p-toluidina; D \rightarrow N-metil ortotoluidina; E \rightarrow 2,4 dimetilanelina; F \rightarrow N-metil 2,4 - dimetilanelina.

7.47. p-nitroanilina < anilina < N-metilanelina < m-fenilendiamina < o-fenilendiamina.

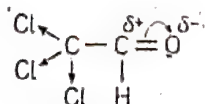
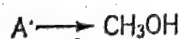
7.48. E \rightarrow CH_3COOH ; A \rightarrow butanonă; C \rightarrow neopentanol.

7.49. $M_A = 70$; $C_xH_yO_z = A$; D = $C_xH_{10}O_z$; A - are o legătură dublă în catenă și o legătură dublă C = O. A \rightarrow aldehida crotonică.

7.50. a) $n = 3$. A \rightarrow 2-metil-pentena-2; B \rightarrow propionaldehida; D \rightarrow acetona.

b) reactivitatea lui B este mai mare ca a lui D, căci cele două grupe $CH_3(+I)$ micșorează puterea electrofilă a carbonului carbonilic.

7.51.



Cloralul mai reactiv ca CH_3O

7.52. În cuptor au loc reacțiile: $2 CH_4 \rightarrow C_2H_2 + 3 H_2$



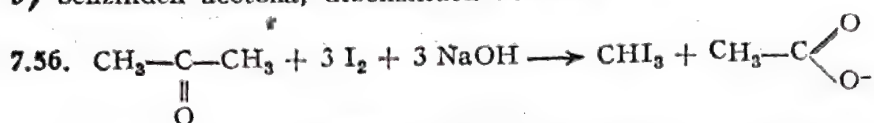
Procentele volumice arată că 131 C_2H_2 rezultă din $(2 \cdot 13 + 10,5 + 27) 1 CH_4$, deci din 2000 m^3 se formează 409,449 $m^3 C_2H_2$. Șirul de transformări este: $C_2H_2 \rightarrow CH_3CHO \rightarrow CH_3-CH=CH-CHO \rightarrow CH_3(CH_2)_3OH$; masa butanolului = 676,39 kg.

7.53. La reacția Cannizaro (a) și condensarea benzoică (b) pot lua parte C_6H_5CHO și CH_2O . Datele problemei arată că substanța este aldehida benzoică.

7.54. $Cl_3CHO > CH_2O > C_6H_5CHO > CH_3COCH_3 > (C_6H_5)_2CO$.

7.55. a) 1. 2-Metil-3-hidroxi pentanal; 2. hexanol-4-onă-2; 3. diacetonalcoolul (5% în amestec)

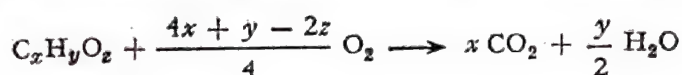
b) benziliden acetona, dibenziliden acetona etc.



7.57. $X \rightarrow CH_2=CH-CHO$; $Y \rightarrow$ propanol; $Z \rightarrow$ acid acrilic.

Adiția HCl se realizează invers regulei lui Markovnikov.

7.58. Din datele problemei rezultă că poate fi un acid, deci formula $C_xH_yO_z$.



Se rezolvă sistemul ce dă soluția pentru $z = 2$.

$$\begin{cases} 4x + y - 2z = 26 \\ 12x + y + 16x = 102 \end{cases} \quad \text{Acidul } C_5H_{10}O_2: \text{ 2-Metil-butanoic.}$$

7.59. 3,5-dimetil benzaldehidă.

7.60. $\frac{12n}{14n + 32} \cdot 100 = 6,66; \quad n = 2$

7.61. $C_5H_8O_2$.

7.62. Acidul ciclopropan dicarboxilic; izomerul *cis* și izomerul *trans* (+) și (-).



7.64. CH_3COOH ; acid slab; conjugarea $p - \pi$.

7.66. Se determină existența unei singure grupări carboxil din relația: $n = \frac{148 \cdot 30}{0,444 \cdot 10^4}$. Se rezolvă apoi sistemul.

$$\begin{cases} \frac{x}{y} = 1,125 \\ 12x + y = 116 \end{cases} \rightarrow C_6H_5-CH=CH-COOH \quad \text{Acidul } cis \text{ are caracter mai acid.}$$

7.67. Numai acidul ftalic formează o anhidridă; 0,1 moli H_2O provin din 0,1 moli acid ftalic $C_m\% = 40\%$.

| Acizi: | C_6H_5COOH | $C_6H_4(COOH)_2$ meta | $C_6H_4(COOH)_2$ orto |
|---------|---------------------|-----------------------|-----------------------|
| K_a : | $6,5 \cdot 10^{-5}$ | $28,7 \cdot 10^{-5}$ | $121 \cdot 10^{-5}$ |

7.68. Formula celor 2 esteri este $C_{m+n+1}H_{2m+2n+2}O_2$. Se determină formula brută din formula procentuală $\rightarrow (C_{3,5}H_7O)_2$.

A \rightarrow acid-2-metil butanoic;

A' \rightarrow 2-metil-2-butanol;

B \rightarrow acid acetic;

B' \rightarrow alcool etilic.

7.69. Y - propena; X - propan. Se notează cu x numărul de kmoli de propan transformat; $1,25 + x = 2,25 \quad x = 1 \text{ kmol}$.

a) propenă \rightarrow acetona \rightarrow alcool terțbutilic \rightarrow clorură de terțbutil \rightarrow cianură de terțbutil \rightarrow acid trimetilacetic.

7.70. Acid butenon-benzoic.

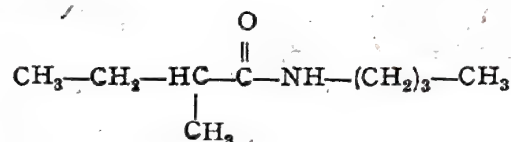
7.71. R \rightarrow clorură de acetil; N \rightarrow CH₃COOH; M \rightarrow butenă 2; G \rightarrow alcool izobutilic; F \rightarrow 2-Aminobutan; E \rightarrow formamidobutan; B \rightarrow metil butanoic; F \rightarrow dimetilamina; A \rightarrow N-dimetil-2-metil-butanamidă.


7.72. Se determină masa molară a substanței A din relația $\pi = \frac{C}{M} RT$, unde $C = \frac{m}{V}$.
 $\frac{2,492 \cdot 10^5}{1,013 \cdot 10^5} = \frac{18}{M} \cdot 24,6 \cdot M = 180$. Se determină numărul de atomi de oxigen:
 $\frac{12x + y + 16z}{100} = \frac{16z}{53,3}; \frac{180}{100} = \frac{16z}{53,3}; z = 6$.

Compusul B are masa molară $12x + y + 16(6 + t)$ și se determină prin același procedeu, $t = 1$. Se determină că substanța A = glucoză C₆H₁₂O₆ și B este acidul gluconic (C₆H₁₂O₇).
 Nr. de izomeri = 2³.

7.73. benzen \rightarrow ciclohexan \rightarrow ciclohexanonă \rightarrow 1-fenil-1-ciclohexanol \rightarrow fenil-ciclohexanonă \rightarrow C₆H₅-C(=O)-(CH₂)₄-COOH.

7.74. A \Rightarrow N-butil-2 metil-butanamidă:



7.75. O₂N-CH₂-COOCH₃, , R-NH₃⁺, CH₃-OH, >CH-C(=O)⁺<.
 Cl₂CH-COO⁻, CH₃-CONH₂, O₂N-C₆H₄-NH₃⁺, (CH₃)₃OH⁺.

7.76. Spre dreapta: c) și e).

7.77. b), c), a), d).

7.78. i), f), b), d), j), g), a), c), e), h); cea mai slabă bază i).

7.79. [HO⁻] = $\sqrt{K_b C}$; [H₃O⁺]₁ = 1,41 · 10⁻¹³; [H₃O⁺]₂ = 7,9 · 10⁻¹².

7.80. Ka = 10⁻¹⁰; [H⁺] = $\sqrt{K_a C}$ = 10⁻⁶; pH = 6. Ținând seama de [H⁺] din apă (10⁻⁸ + 10⁻⁷), pH = 5,95.

7.81. a) K_{H₂CN} = 4 · 10⁻¹⁰; pKa = 9,39; b) C_m = 10⁻²; [CN⁻] = 2 · 10⁻⁶.

7.82. Ka = α²C; α = 10⁻²;

7.83. r = 6,43; pKa = 4,74.

7.84. $K_h = \frac{K_{H_2O}}{K_a} = \frac{[\text{HO}^-]^2}{C}$; pH = 8,45; Se accentuează caracterul bazic.

7.85. Pentru soluția cu pKa₁.

7.86. Electrofili: c), d), f), h).

7.87. a) AN; b) SN₁; c) S.R.; d) S.E.; e) S.E. f) A.E.; g) S.N.

7.88. (1A) reacție exotermă; (1B) reacție endotermă, compuși intermediari (probabil catalizator).

7.89. a) 3, b) 6, c) 4, d) 2, e) 1, f) 5, g) 7.

7.90. b); d).

7.91. a) are loc în mediu bazic; b) spre stînga; c) da (SN₂); d) nu.

- 7.92. a), e), g), h) nu au loc; b) $C_6H_4(CCl_3)_2(SR)$; c) $CH_3-\overset{\overset{CN}{|}}{CH(OH)}-CH_2-CH_3(AN)$ d) $C_6H_5 + Na^+ + H_2O$ (neutral.); f) $CH_3-\overset{\overset{OH}{|}}{CH}-CH_2-CH_2OH(AE)$; i) $HOOC-CHBr-CHBr-COOH$ (D și L, racemic) (AE); j) $HOOC-CHBr-CHBr-COOH$ (mezo (AE)).
- 7.93. În ordine descrescătoare a caracterului acid: C_6H_5-COOH , H_2CO_3 , C_6H_5OH .
- 7.94. a) $+H_2O$; b) $+HCl$ (amfolit).
 B) (A)

8. REACȚII ALE COMPUȘILOR ORGANICI ȘI APLICAȚIILE LOR TEHNOLOGICE

8.1. REACȚIA DE HALOGENARE

- 8.1.1. a) 275,52 kg; b) 27,34 kg; c) $\eta = 92,39\%$.
- 8.1.2. a) 10%; b) $C_{C_2H_5} = 410 \text{ m}^3$; $V_{HCl} = 451 \text{ m}^3$; c) 932 kg.
- 8.1.3. a) 78,4 $\text{m}^3 \text{ Cl}_2$; 392 $\text{m}^3 \text{ CH}_4$; b) 1400 kg.
- 8.1.4. a) $KBrO_3 + 5 KBr + 3 H_2SO_4 = 3 K_2SO_4 + 3 Br_2 + 3 H_2O$
 $Br_2 + 2 KI = I_2 + 2 KBr$
 $I_2 + 2 Na_2S_2O_3 = 2 NaI + Na_2S_4O_6$
 b) 2,783 g $KBrO_3$; 9,917 g KBr ; c) 70%.
- 8.1.7. a) $r = \frac{\eta_{CH_3Cl} \cdot N \cdot h \cdot c}{P \cdot t \cdot \eta \cdot \lambda} = 6,6 \cdot 10^3$; b) $\lambda \leq \frac{c \cdot h \cdot N}{\Delta H} \leq 4869 \cdot 10^{-10} \text{ m}$.
- 8.1.8. a) 167,4 kg; b) 38,23 m^3 ; c) $C_u = 66,16\%$; $\eta = 88,21\%$.
- 8.1.9. a) $r_{MI} = 5,4925$; b) $P = 81,79\%$.
 c) $C_u = 16,04\%$; $\eta = 88,09\%$.
- 8.1.10. a) 3378 $\text{kg} \cdot \text{h}^{-1}$; b) 1800,3 $\text{kg} \cdot \text{h}^{-1}$ c) 56,30% C_6H_6 ; 30,00% C_6H_5Cl ; 2,65% $C_6H_4Cl_2$; 11,05% HCl ; d) $C_u = 26,50\%$, $\eta = 93,68\%$; e) $Q_{mt} = Q_{me} = 2621,9 \text{ kg}$.
- 8.1.11. a) $Q_{mCl_2} = 1289,5 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$; $Q_{m1} = 1800 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$; $Q_{m2} = 159 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$; b) $\eta = 93,67\%$.
 c) $Q_{m \text{ benz. rec.}} = 3378 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$; $Q_{mt} = Q_{me} = 6000 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$.
- Pentru rezolvarea punctului a) se scriu trei ecuații de bilanț de materiale pentru întreaga instalație: bilanțul general, bilanțul clorului și bilanțul benzenului (proaspăt).

8.2. REACȚIA DE NITRARE

- 8.2.1. a) 1883 kg; b) $m_t = m_e = 6283 \text{ kg}$.
- 8.2.3. a) 2076,3 kg; b) inițial 52,01% H_2SO_4 , 17,34% H_2O , 30,65% HNO_3 ; final 66,41% H_2SO_4 , 33,20% H_2O , 0,39% HNO_3 ; c) 1057,52 kg HNO_3 80%, 718,01 kg H_2SO_4 96% rezultând 3401,83 kg amestec, deci pentru mai mult de o șarjă; d) 780,9 kg *orto*-nitrotoluen.
- 8.2.4. a) 1607 kg; b) $CD_f = 4,455$; c) 787,5 kg.
- 8.2.5. a) 779 kg; b) 9,56%; c) 1,42% HNO_3 , 65,03% H_2SO_4 , 33,55% H_2O ; d) $m_t = m_e = 4979 \text{ kg}$.
- 8.2.6. a) I 6480 kg; II 4147,1 kg; III 4180 kg; b) $CD_{II} = 3,3$; $CD_{III} = 12,17$; c) 13,27 kmol.

8.3. REACȚIA DE SULFONARE

- 8.3.1. a) 2800 kg; b) $C_u = 88,89\%$; $\eta = 88,89\%$.
 8.3.2. a) 520,6 kg; b) 821,7 kg; c) $m_i = m_e = 985,6$ kg.
 8.3.3. a) 856 kg; b) 2876,16 m³; c) 3182,8 kg;
 d) 3899,9 kg, 89,23% dodecil-benzensulfonat de sodiu, 10,77% sulfat de sodiu.
 8.3.4. a) $r_M = 3,23$; 1; b) $C_u = 89\%$; c) 1360 kg.
 8.3.5. a) 94%; b) 10%; c) $C_u = 81,68\%$, $C_t = 90,01\%$, $\eta = 90,75\%$; d) $m_i = m_e = 1213,4$ kg

8.4. REACȚIA DE ALCHILARE

- 8.4.1. a) $C_u = 88,71\%$; b) 378,75 m³.
 8.4.2. a) $r_M = 8:1$; b) 7800 kg · h⁻¹; c) $C_u = 16\%$,
 $C_t = 18\%$, $\eta = 88,89\%$; d) 1428,8 kg · h⁻¹ fenol; 881,6 kg · h⁻¹ acetonă.
 8.4.3. a) $C_u = 30\%$; $C_t = 37,50\%$, $\eta = 80\%$.
 b) $C_u = 60\%$, $C_t = 90\%$, $\eta = 66,67\%$
 8.4.4. a) 7 200 kg · h⁻¹; b) 6 000 kg · h⁻¹; c) $m_i = m_e = 33 200$ kg · h⁻¹.
 8.4.5. a) 1,7 mol dodecilbenzen; 0,1 mol didodecilbenzen; 0,1 mol dodecanol; b) 643 g.
 c) $C_u = 17\%$, $C_t = 18\%$, $\eta = 94,44\%$;
 d) $m_i = m_e = 1 795$ g.
 8.4.6. a) $C_u = 70\%$, $C_t = 90\%$, $\eta = 77,78\%$
 b) $r_M = 2,4:1$; c) $m_i = m_e = 3056$ g.

8.5. REACȚIA DE HIDROLIZĂ

- 8.5.1. a) 45,1% C₂H₅Cl, 54,9% C₃H₇Cl; b) 1612,8 l aer;
 c) 11,76% CO₂, 3,53% O₂, 84,71% N₂.
 8.5.2.
$$I.S. = \frac{C_n \cdot f \cdot (v_1 - v_2) \cdot 56,108}{m}$$

 8.5.3. a) 80,00%; b) $r_M = 50:1$; c) $K_c = 5,125 \cdot 10^{-4}$.
 8.5.4. a) 45,17% fenol, 13,51% clorbenzen; 17,54% acid clorhidric, 23,78% apă;
 b) 1946,7 kg; c) 728,98 kg.
 8.5.5. a) 2098,8 kg C₆H₅—SO₃Na, 1166 kg NaOH 80%;
 b) 1395,7 kg la topire, 683,9 kg la acidulare, 2081,6 kg total Na₂SO₃.

8.6. REACȚIA DE DIAZOTARE

- 8.6.1. a) 278,25 g; b) 0,306 ml; virajul indicatorului consumă o anumită cantitate din soluția folosită la titrare și deci produce o eroare.
 8.6.2. a) 57,03 g; b) 72 g; c) 80%.
 8.6.3. 66,67% n-propilamină și 33,33% n-butilamină.
 8.6.4. 445,16 g p-nitroanilină, 445,16 g acid salicilic.
 8.6.5. a) 1100 ml; b) 230 g; c) 74,60%.

8.7. REACȚIA DE CONDENSARE ȘI REACȚIA DE POLICONDENSARE

8.7.1. a) 87,82% ; b) 124,4 g.

8.7.2. a) 94,59% ; b) 50,36% ; c) 1223,2 kg.

8.7.3. a) $\bar{n} = \frac{31c - 12}{60 - 96c}$; b) 0,0000297 pt. 50 – 51; 0,0000076 pentru 100 – 101; c) 62,5%

8.7.4. a) notind C : H cu r , $\bar{n} = \frac{3r - 12}{60 - 4r} = 130$;

b) $\bar{M} = 25\,022 \text{ kg} \cdot \text{kmol}^{-1}$; c) 550,7 kg p-xilen, 146,6 kg etenă

8.7.5. a) $\bar{M} = 20\,358 \text{ kg} \cdot \text{kmol}^{-1}$; b) 1 740 kg soluție amină, 6 570 kg soluție acid adipic;
c) 322,2 kg; d) 2 035,8 kg.

8.7.6. a) $\bar{M} = 16\,950 \text{ kg} \cdot \text{kmol}^{-1}$; b) 1 100 kg; c) 759,3 kg.

8.7.7. a) 10 molecule fenol, 9 molecule aldehydă formică;

b) 675 kg aldehydă formică, 1000 kg fenol; c) 162 kg.

8.8. REACȚIA DE POLIMERIZARE

8.8.1. a) 0,00125 kmol; b) 725 kg acetonă, 337,5 kg acid cianhidric, 400 kg metanol.

8.8.2. a) $5 \text{ KBr} + \text{KBrO}_3 + 6 \text{ HCl} \longrightarrow 6 \text{ KCl} + 3 \text{ H}_2\text{O} + 3 \text{ Br}_2$

1 mol sol $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,05 n corespunde la 0,0025 g monomer;

b) $C_m = 2\%$.

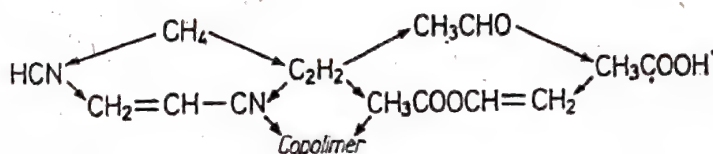
8.8.3. a) 50% ; b) 1 : 0,5952; c) 462,6 kg.

8.8.4. a) $r_M = 1 : 1$; b) 136,7 kg butadienă, 263,3 kg stiren.

8.8.5. a) $42400 \text{ kg} \cdot \text{kmol}^{-1}$; b) $C_u = 80\%$; c) $42,4 \text{ kg} \cdot \text{min}^{-1}$.

8.8.6. a) $r_M = 25,4214 : 1$; b) $5,341 \cdot 10^{29}$ molecule acrilonitril, $0,2101 \cdot 10^{29}$ molecule acetat de vinil.

c) 896 kg.



8.8.7. a) 1 : 3 : 3; b) 10,28 kg butadienă, 30,29 kg acrilonitril; 59,43 kg stiren.

8.8.8. a) $1610 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$; b) $r = 1 : 11,5$; c) $Q_i = 1786,9 \text{ l} \cdot \text{h}^{-1}$,

$Q_e = 1643,9 \text{ l} \cdot \text{h}^{-1}$; d) $Q_M = 7,692 \text{ mol} \cdot \text{h}^{-1}$.

8.9. REACȚIA DE OXIDARE

8.9.1. a) 9,81 kg dicromat de potasiu, 13,61 kg acid sulfuric;

b) $C_u = 60\%$.

8.9.2. a) 26,32% metanol, 26,32% aldehydă formică, 10,52% apă, 15,79% hidrogen, 21,05% azot.

b) $1,09 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

8.9.3. a) $M = 25,94 \text{ kg} \cdot \text{kmol}^{-1}$; b) $C_u = 87\%$, $\eta = 96,67\%$.

c) $r_M = 2,299 : 1$; d) 55% prin oxidare și 45% prin dehidrogenare; e) $m_i = m_e = 9,464 \text{ kg} \cdot \text{s}^{-1}$

- 8.9.4. a) $62,5 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$; b) $r_{M_t} = 0,7692 : 1$, $r_{M_f} = 0,7912 : 1$;
 c) $C_u = 18\%$, $\eta = 64,29\%$; d) $16,795 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$;
 e) $m_t = m_e = 1315,18 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$.
- 8.9.5. a) $C_u = 30,98\%$; $C_t = 37,8\%$; $\eta = 81,96\%$
 b) $82,54\%$ alcoolii, $11,61\%$ cetone, $3,85\%$ acizi, 2% esteri;
 c) $9,54 \text{ g}$ cetone, $3,16 \text{ g}$ acizi, $1,64 \text{ g}$ esteri.
- 8.9.6. a) $r_M = 0,056 : 1$; b) $r_M = 5,173 : 1$; c) $C_u = 75,42\%$; d) $1063,59 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$.

8.10. REACȚIA DE HIDROGENARE-REDUCERE

- 8.10.1. a) 60% acid oleic, 40% acid stearic;
 b) 5% acid oleic, 95% acid stearic; c) $1,1 \text{ kg}$.
- 8.10.2. a) $r_M = 9 : 1$; b) $941,9 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$ fenol; $22\,445 \text{ Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ hidrogen.
- 8.10.3. a) $5,5 \text{ mol}$ dodecanoat, 4 mol dodecanol; b) $90,9\%$.
- 8.10.4. a) 10% undecanoat de butil, 80% dodecanoat de butil, 10% tridecanoat de butil;
 b) $15,63 \text{ kg}$; c) $289,24 \text{ kg}$; d) $726,4 \text{ kg}$.
- 8.10.5. a) $243,3 \text{ kg}$; b) 25% ; c) 1088 kg .

8.11. CHIMIZAREA UNOR MATERII PRIME NATURALE

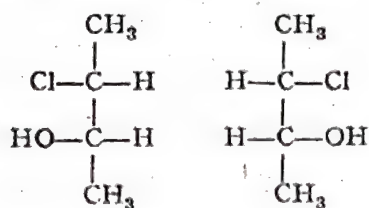
- 8.11.1. a) $d = 1,06$; b) $361,6 \text{ kg HCN}$, $235,7 \text{ kg}$ oxid de etenă, $482,1 \text{ kg}$ izopropilbenzen, $144,6 \text{ kg}$ butadienă.
 c) $m_t = m_e = 801,61 \text{ kg}$.
- 8.11.2. a) $C_u = 60\%$; b) 100 m^3 .
- 8.11.3. a) $C_u = 50\%$; b) 65 kg acetilenă, 20 kg negru de fum.
- 8.11.4. a) $46,41 \text{ kg}$; b) $C_u = 76,92\%$; c) $0,6 \text{ kmol}$.
 d) $2,73\%$ metan, $0,24\%$ etan, $3,32\%$ amoniac, $0,55\%$ oxigen, $56,77\%$ azot, $9,10\%$ acid cianhidric, $27,29\%$ apă.
- 8.11.5. $K_p = 2,24 \cdot 10^{-4} \text{ atm}^{-2}$, $K_c = 0,337 \text{ l}^2 \cdot \text{mol}^{-2}$.
- 8.11.6. a) $2,44 \text{ kmol}$ metan; b) $C_u = 37,29\%$
 c) $r_M = 1,5176 : 1$. Dacă s-a întocmit bilanțul general de masă pentru $4,4643 \text{ kmol}$ amestec gazos, atunci $m_t = m_e = 90,49 \text{ kg}$.
- 8.11.7. a) 3% oxid de carbon, $27,52\%$ dioxid de carbon, $50,41\%$ hidrogen, $19,07\%$ azot;
 b) $7,4 \text{ kmol}$ abur.
- 8.11.8. $C_u = 25\%$.
- 8.11.9. a) $\bar{M} = 19,87 \text{ kg} \cdot \text{kmol}^{-1}$; b) $r_M = 1 : 1$;
 c) $m_t = m_e = 3785,77 \text{ kg}$.
- 8.11.10. a) $8,96\%$ dioxid de carbon, $89,06\%$ azot, $1,98\%$ oxigen;
 b) $p_t : p_f = 0,5308 : 1$.

9. PROBLEME RECAPITULATIVE DE CHIMIE ORGANICĂ

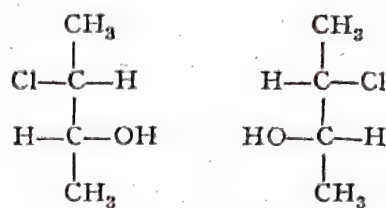
- 9.1. 40% acid maleic și 60% acid fumaric.
- 9.2. $33,33\%$ metan, $66,67\%$ etan.
- 9.3. A — aldehydă acetică, B — butanol-2; C 1-butena, D 2-butena, E 2-brom-butan; D prezintă izomeri geometrici, B și E prezintă izomeri optici avînd un carbon asimetric, F prezintă izomeri optici avînd doi carboni asimetrici.

9.4. a) C_4H_8 , 1-butena, *cis*-2-butena, *trans*-2-butena, izobutena;

b) rezultă 2-clor-3-butanol, care prezintă doi atomi de carbon asimetrici, atomii 2 și 3 și deci două perechi de enantiomeri



Perechea I



Perechea II

9.5. $\text{CH}_3\text{COOC}_6\text{H}_{11}$ (acetat de ciclohexil).

9.6. (A) $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$

(B) $\text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$

(C) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3$

(D) $\text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_3$

(E) $\text{CH}_3-\text{CH}-\text{C}-\text{CH}_3$

9.7. 33,33% propan, 66,67% propenă.

9.8. a) 86,48%; b) 310,9 g.

9.9. a) alcool propilic primar; b) 60%; c) $K_c = 2,25$.

9.10. $C = \sqrt{\frac{K_p}{p + K_p}}$

9.11. $Q = 10,89 \text{ l} \cdot \text{s}^{-1}$

9.12. $T_f = 167 \text{ K}$.

9.13. $p = 1,2 \cdot 10^9 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$.

9.14. a) 6,44% metan, 25,82% etan;

b) $C_u = 60\%$.

9.15. 40% acid oxalic, 58% oxalat acid de sodiu și 2% impurități.

9.16. a) $P = 1,244 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$; b) 20% etenă, 40% metan, 30% hidrogen, 10% azot; c) 29,03% oxigen în exces.

9.17. a) 3,59%; b) $\bar{M} = 860 \text{ kg} \cdot \text{kmol}^{-1}$;

c) acid palmitic : acid stearic : acid oleic = 1 : 1 : 1.

9.18. a) $\text{C}_3\text{H}_6 + 3 \text{NH}_3 + 3 \text{O}_2 \longrightarrow 3 \text{HCN} + 6 \text{H}_2\text{O}$

$\text{C}_3\text{H}_6 + 3/2 \text{NH}_3 + 3/2 \text{O}_2 \longrightarrow 3/2 \text{CH}_3\text{CN} + 3 \text{H}_2\text{O}$

$\text{C}_3\text{H}_6 + 9/2 \text{O}_2 \longrightarrow 3 \text{CO}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$

b) 1052,4 kg propenă, 426 kg amoniac,

5442,4 kg aer, 6765,4 kg apă.

c) $C_u = 75\%$;

d) 110,7 kg acid cianhidric, 66,4 kg acetonitril.

9.19. a) $r_M = 0,9184 : 1$; b) 88,38% acid acetic, 9,82% oxid de carbon, 1,80% metanol

c) 543,7 kg metanol, 518 kg oxid de carbon.

9.20. a) 42% dodecilbenzensulfonat de sodiu,

22% dodecilsulfat de sodiu; b) 56,23 kg; c) 83,84 kg.

9.21. a) 56,515% butan, 43,485% butene; b) 65% butan, 35% butene; c) 55,788 $\text{kg} \cdot \text{min}^{-1}$

butadienă, 38,697 $\text{kg} \cdot \text{min}^{-1}$ butene; d) $C_u = 59,92\%$; e) $\bar{M} = 43,789 \text{ kg} \cdot \text{kmol}^{-1}$;

f) $r = 1,308$, se va lucra la presiuni mici (practic 0,15 – 0,7 atm).

Mărimile și unitățile fundamentale ale sistemului internațional

| Nr. crt. | Mărimea | | | Unitatea de măsură | |
|----------|----------------------------------|----------|--------------------|--------------------|--------|
| | Denumire | Simbol | Termen dimensional | Denumire | Simbol |
| 1 | Lungime | l | L | metru | m |
| 2 | Masă | m | M | kilogram | kg |
| 3 | Timp | t | T | secundă | s |
| 4 | Intensitatea curentului electric | I | I | amper | A |
| 5 | Temperatură termodinamică | T | θ | kelvin | K |
| 6 | Cantitate de substanță | $\nu(p)$ | Q | mol | mol |
| 7 | Intensitate luminoasă | I_v | J | candelă | cd |

Unitățile fundamentale se definesc astfel:

— *Metru* este lungimea egală cu 1 650 763,73 lungimi de undă, în vid, ale radiației care corespunde tranziției între nivelele de energie $2p_{10}$ și $5d_5$ ale atomului de kripton 86.

— *Kilogramul* este masa kilogramului prototip internațional adoptată ca unitate de măsură a masei, de către Conferința generală de măsură și greutate în anul 1889.

— *Secunda* este durată a 9 192 631 770 perioade ale radiației corespunzătoare tranziției între cele două nivele hiperfine ale stării fundamentale ale atomului de cesiu 133.

— *Amperul* este intensitatea unui curent electric constant, care, menținut în două conductoare paralele, rectilinii, de lungime infinită și de secțiune circulară neglijabilă, așezate în vid la o distanță de 1 metru unul față de altul, ar produce între aceste două conductoare pe o lungime de 1 metru o forță egală cu $2 \cdot 10^{-7}$ newtoni.

— *Kelvinul* este fracțiunea $\frac{1}{273,16}$ din temperatura termodinamică a punctului triplu al apei.

— *Molul* este cantitatea de substanță a unui sistem care conține atâtea entități elementare cîți atomi există în 0,012 kilograme de carbon 12.

În definiția molului se admite că atomii de carbon 12 sînt nelegați, în repaus și în starea lor fundamentală.

De cîte ori se întrebuițează molul, entitățile elementare trebuie specificate, ele putînd fi atomi, molecule, ioni, electroni, alte particule sau grupuri specificate de asemenea particule.

— *Candela* este intensitatea luminoasă într-o direcție dată, a unei surse care emite o radiație monocromatică cu frecvența de $540 \cdot 10^{12}$ hertzi și a cărei intensitate energetică în această direcție este de $1/683$ wați pe steradian.

Prefixe și simbolurile pentru multiplii și submultiplii zecimali ai unităților de măsură, din SI sînt următoarele:

| Factorul de multiplu-care | Prefixul | Simbolul | Factorul de multiplu-care | Prefixul | Simbolul |
|---------------------------|----------|----------|---------------------------|----------|----------|
| 10^{18} | exa | E | 10^{-1} | deci | d |
| 10^{15} | peta | P | 10^{-2} | centi | c |
| 10^{12} | tera | T | 10^{-3} | mili | m |
| 10^9 | giga | G | 10^{-6} | micro | μ |
| 10^6 | mega | M | 10^{-9} | nano | n |
| 10^3 | kilo | k | 10^{-12} | pico | p |
| 10^2 | hecto | h | 10^{-15} | femto | f |
| 10 | deca | da | 10^{-18} | atto | a |

În tabelul următor sînt grupate pe domenii mărimile și unitățile de măsură mai importante. Au fost incluse și unitățile de măsură tolerate pe timp nelimitat, precum și relațiile dintre acestea și unitățile SI. Unitățile de măsură, care au fost tolerate pînă la 31 dec. 1975 nu mai apar în tabel.

În coloana de unități tolerate, în unele cazuri *notate cu asterisc*, nu s-au mai menționat aceste unități. Ele pot fi deduse ținînd seama de unitățile tolerate menționate anterior în tabel. De exemplu, pentru capacitățile calorice masice (pozițiile 67 — 69 din tabel) ca unități tolerate avem $\text{cal}_{\text{IT}} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $\text{cal}_{15} \text{kg}^{-1} \text{K}^{-1}$, $\text{cal}_{\text{IT}} \text{kg}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$, $\text{cal}_{15} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$, $\text{cal}_{\text{IT}} \times \text{g}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$, $\text{cal}_{15} \cdot \text{g}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$.

Subliniem faptul că în conformitate cu instrucțiunile în vigoare începînd cu 1 ianuarie 1971, valorile mărimilor trebuie să fie exprimate în unități SI sau în unitățile tolerate admise. Doar în cazuri de excepție instituțiile de învățămînt de orice grad vor putea folosi și alte unități care nu fac parte din SI, dar numai atunci cînd prin aceasta se ușurează desfășurarea procesului de învățămînt sau se asigură valorificarea datelor din materiale documentare, care folosesc unități diferite de cele din SI. În aceste cazuri trebuie să se indice și relațiile de transformare corespunzătoare.

Mărimi și unități de măsură

| Nr. crt. | Mărimea | | Unitate SI simbol | Unități tolerate simbol | Relații între unitatea SI și unitățile tolerate |
|---|----------------------|-------------|--------------------------------------|--|--|
| | Denumire | Simbol | | | |
| 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| <i>Mărimi și unități geometrice și cinematice</i> | | | | | |
| 1 | Lungime | l | m | — | — |
| 2 | Arie | A | m^2 | ar | $1 \text{ m}^2 = 10^{-2} \text{ ar}$ |
| 3 | Volum capacitate | V | m^3 | l | $1 \text{ m}^3 = 10^3 \text{ l}$ |
| 4 | Unghi plan | α | rad(radian) | o (grad sexagesimal) ' (minut sexagesimal) " (secundă sexagesimală) g(grad centesimal) c (minut centesimal) cc(secundă centesimală) | $1 \text{ rad} = 57,29578^\circ$ $1^\circ = 60'$ $1' = 60''$ $1 \text{ rad} = 63,661977 \text{ g}$ $1^\circ = 100^c$ $1^c = 100^{cc}$ |
| 5 | Unghi solid | Ω | sr(steradian) | — | — |
| 6 | Timp | t | s | min h | $1 \text{ s} = \frac{1}{60} \text{ min}$ $1 \text{ min} = \frac{1}{60} \text{ h}$ |
| 7 | Viteză | v | $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ | $\text{km} \cdot \text{h}^{-1}$ | $1 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} = 3,6 \text{ km} \cdot \text{h}^{-1}$ |
| 8 | Accelerație | a | $\text{m} \cdot \text{s}^{-2}$ | — | — |
| 9 | Viteză unghiulară | ω | $\text{rad} \cdot \text{s}^{-1}$ | — | — |
| 10 | Perioadă | T | s | — | — |
| 11 | Frecvență | ν | $\text{s}^{-1} \text{Hz}$ (hertz) | — | — |
| 12 | Frecvență de rotație | n | s^{-1} | rot $\cdot \text{min}^{-1}$ | $1 \text{ s}^{-1} = 60 \text{ rot} \times \text{min}^{-1}$ |
| 13 | Lungime de undă | λ | m | Å (angström) | $1 \text{ m} = 10^{10} \text{ Å}$ |
| 14 | Număr de undă | $\bar{\nu}$ | m^{-1} | — | — |

| 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|--|--|-------------|--|---|--|
| <i>Mărimi și unități mecanice</i> | | | | | |
| 15 | Masă | m | kg | t (tonă) | $1 \text{ kg} = 10^{-3} \text{ t}$ |
| 16 | Forță | F | N (newton) | — | — |
| 17 | Greutate | G | N | — | — |
| 18 | Impuls | H, p | $\text{kg} \cdot \text{m} \times \text{s}^{-1} (\text{N} \cdot \text{s})$ | — | — |
| 19 | Momentul forței | M | $\text{N} \cdot \text{m}$ | — | — |
| 20 | Moment cinetic | L | $\text{kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ | — | — |
| 21 | Moment de inerție | J | $\text{kg} \cdot \text{m}^2$ | — | $1 \text{ Nm}^{-2} = 10^{-3} \text{ bar}$ |
| 22 | Presiune | p | $\text{N} \cdot \text{m}^{-2}$ Pa (pascal) | bar at (atmosferă tehnică) mm Hg (torr) | $1 \text{ Nm}^{-2} = 1,0197 \times 10^{-5} \text{ at}$ $1 \text{ Nm}^{-2} = 7,5006 \times 10^{-3} \text{ torr}$ $760 \text{ mm Hg} = 1 \text{ atm.}$ |
| 23 | Lucru mecanic | L | J (joule) | kwh | $1 \text{ J} = 2,77778 \times 10^{-7} \text{ kwh}$ |
| 24 | Energie mecanică | E, W | | eV | $1 \text{ J} = 0,624 \times 10^{19} \text{ eV}$ |
| 25 | Energie potențială | E_p, W_p | | | |
| 26 | Energie cinetică | E_c, W_c | | | |
| 27 | Putere mecanică | P | W (watt) | — | — |
| 28 | Densitate (masa volumică) | ρ | $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ | $\text{t} \cdot \text{m}^{-3}$ $\text{kg} \cdot \text{l}^{-1}$ $\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ | $1 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} = 10^{-3} \text{ t} \times \text{m}^{-3}$ $1 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} = 10^{-3} \text{ kg} \times \text{l}^{-1}$ $1 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} = 1 \text{ g} \times \text{l}^{-1}$ |
| 29 | Densitate relativă | ρ_r, d | | — | — |
| 30 | Greutate specifică (greutate volumică) | γ | $\text{N} \cdot \text{m}^{-3}$ | — | — |
| 31 | Modul de elasticitate (longitudinal) | E | $\text{N} \cdot \text{m}^{-2}$ | — | — |
| 32 | Viscozitate dinamică | η | $\text{N} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-2}$ ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \text{s}^{-1}$) | cP (centipoise) | $1 \text{ N} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-2} = 10^3 \text{ cP}$ |
| 33 | Viscozitate dinamică relativă | η_r | — | — | — |
| 34 | Viscozitate cinematică | ν | $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ | c. St (centistokes) | $1 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1} = 10^6 \text{ cSt}$ |
| 35 | Viscozitate cinematică relativă | ν_r | — | — | — |
| 36 | Fluiditate | φ | $\text{N}^{-1} \text{s}^{-1} \text{m}^2$ | — | — |
| 37 | Tensiune superficială | σ | $\text{N} \cdot \text{m}^{-1} (\text{kg} \times \text{s}^{-2})$ | — | — |
| 38 | Debit de masă (debit masic) | Q_m | $\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$ | * | — |
| 39 | Debit de volum (debit volumic) | Q_v | $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ | * | — |
| 40 | Debit de greutate | Q_G | $\text{N} \cdot \text{s}^{-1}$ | * | — |
| <i>Mărimi și unități caracteristice electromagnetismului</i> | | | | | |
| 41 | Intensitatea curentului electric | I | A | — | — |
| 42 | Sarcină electrică | q, Q | C(coulomb) | A · h | $1 \text{ C} = 2,77778 \cdot 10^{-4} \text{ Ah}$ |

| 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|----|--|--------------|------------------|-------------|------------------------------------|
| 43 | Intensitatea câmpului electric | E | $V \cdot m^{-1}$ | — | — |
| 44 | Tensiune electrică | U | V | — | — |
| 45 | Tensiune electromotoare | e | V | — | — |
| 46 | Potențial electric | V | V | — | — |
| 47 | Capacitatea electrică | C | F (farad) | — | — |
| 48 | Permitivitate | ϵ | $F \cdot m^{-1}$ | — | — |
| 49 | Permitivitate relativă | ϵ_r | — | — | — |
| 50 | Rezistență electrică (în curent continuu) | R | Ω (ohm) | — | — |
| 51 | Conductanță electrică (în curent continuu) | G | Ω^{-1} | S (siemens) | $1 \Omega^{-1} = 1 S$ |
| 52 | Rezistivitate | ρ | $\Omega \cdot m$ | — | — |
| 53 | Energie electrică | W | J | kwh | $1 J = 2,77778 \times 10^{-7} kwh$ |
| 54 | Putere electrică (în curent continuu) | P | W | — | — |
| 55 | Intensitatea câmpului magnetic | H | $A \cdot m^{-1}$ | — | — |
| 56 | Inducție magnetică | B | T (tesla) | — | — |
| 57 | Inductanță | L | H (henry) | — | — |
| 58 | Permeabilitate | μ | $H \cdot m^{-1}$ | — | — |
| 59 | Permeabilitate relativă | μ_r | — | — | — |

Mărimi și unități caracteristice căldurii

| | | | | | |
|----|--|-------------|--------------------------|--|--|
| 60 | Temperatură termodinamică | T, θ | K | $^{\circ}C$ | $1 K = 1^{\circ}C$ |
| 61 | Coeficient de dilatare volumică (sub presiune constantă) | γ | K^{-1} | — | — |
| 62 | Coeficient de creștere a presiunii (sub volum constant) | β | K^{-1} | — | — |
| 63 | Cantitate de căldură | Q | J | cal_{IT} (calorie internațională) cal_{15} (calorie la temperatura de $15^{\circ}C$) | $1 J = 0,23885 cal_{IT}$ $1 J = 0,23892 cal_{15}$ |
| 64 | Capacitate calorică | C | $J \cdot K^{-1}$ | * | — |
| 65 | Capacitatea calorică la pres. constantă | C_p | $J \cdot K^{-1}$ | * | — |
| 66 | Capacitate calorică la volum constant | C_v | $J \cdot K^{-1}$ | * | — |
| 67 | Capacitate calorică masică (căldura specifică) | c | $J \cdot kg^{-1} K^{-1}$ | * | — |
| 68 | Capacitate calorică masică la presiune constantă | c_p | $J \cdot kg^{-1} K^{-1}$ | * | — |
| 69 | Capacitate calorică masică la volum constant | c_v | $J \cdot kg^{-1} K^{-1}$ | * | — |
| 70 | Coeficient adiabatic | γ | — | — | — |
| 71 | Căldură latentă | L | J | $cal_{IT} \quad cal_{15}$ | — |
| 72 | Căldură latentă de topire | L_t | J | " " | — |
| 73 | Căldură latentă de solidificare | L_s | J | " " | — |

| 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|--|--|----------|---|------------------------------------|---|
| 74 | Căldură latentă de vaporizare | L_v | J | $\text{cal}_{1T}, \text{cal}_{15}$ | |
| 75 | Căldură latentă de condensare | L_c | J | $\text{cal}_{1T}, \text{cal}_{15}$ | |
| 76 | Căldură latentă de sublimare | L_{sb} | J | $\text{cal}_{1T}, \text{cal}_{15}$ | |
| 77 | Căldură latentă de desublimare | L_{db} | J | $\text{cal}_{1T}, \text{cal}_{15}$ | |
| 78 | Căldură latentă masică | l | $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$ | * | |
| 79 | Căldură latentă masică de topire | l_t | $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$ | * | |
| 80 | Căldură latentă masică de solidificare | l_s | $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$ | * | |
| 81 | Căldură latentă masică de vaporizare | l_v | $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$ | * | |
| 82 | Căldură latentă masică de condensare | l_c | $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$ | * | |
| 83 | Căldură latentă masică de desublimare | l_{db} | $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$ | * | |
| 84 | Căldură latentă masică de sublimare | l_{sb} | $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$ | * | |
| 85 | Entropie | S | $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$ | * | |
| 86 | Entropie masică | s | $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ | * | |
| 87 | Energie internă | U | J | * | |
| 88 | Energie internă masică | u | $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$ | * | |
| 89 | Entalpie | H | J | * | |
| 90 | Entalpie masică | h | $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$ | * | |
| 91 | Energie liberă | F | J | * | |
| 92 | Energie liberă masică | f | $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$ | * | |
| <i>Mărimi și unități caracteristice chimiei fizice</i> | | | | | |
| 93 | Cantitate de substanță | n, ν | mol | — | — |
| 94 | Masa unui atom | m_A | kg | — | — |
| 95 | Masă atomică relativă (greutate atomică) | A_r | — | — | — |
| 96 | Masa unei molecule | m_M | kg | — | — |
| 97 | Masă moleculară relativă (greutate moleculară) | M_r | — | — | — |
| 98 | Număr de molecule sau de particule | n | — | — | — |
| 99 | Masă molară | M, μ | $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ | * | |
| 100 | Volum molar | V_M | $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ | * | |
| 101 | Căldură latentă molară | l_M | $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ | * | |
| 102 | Căldură latentă molară de topire | l_{Mt} | $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ | * | |
| 103 | Căldură latentă molară de solidificare | l_{Ms} | $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ | * | |
| 104 | Căldură latentă molară de vaporizare | l_{Mv} | $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ | * | |
| 105 | Căldură molară de condensare | l_{Mc} | $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ | * | |

| 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|-----|---|-----------|---------------------------|--------------------|---|
| 106 | Căldură latentă molară de sublimare | l_{Msb} | $J \cdot mol^{-1}$ | * | |
| 107 | Căldură latentă molară de desublimare | l_{Mdb} | $J \cdot mol^{-1}$ | * | |
| 108 | Căldură de transformare (căldură de reacție) | Q_{tr} | J | * | |
| 109 | Căldură de transformare masică (căldură de reacție specifică) | Q_{mtr} | $J \cdot kg^{-1}$ | * | |
| 110 | Căldură de transformare molară (căldură de reacție molară) | Q_{Mtr} | $J \cdot mol^{-1}$ | * | |
| 111 | Capacitate calorică molară | C_M | $J \cdot mol^{-1} K^{-1}$ | * | |
| 112 | Capacitate calorică molară sub volum constant | C_{Mv} | $J \cdot mol^{-1} K^{-1}$ | * | |
| 113 | Capacitate calorică molară sub presiune constantă | C_{Mp} | $J \cdot mol^{-1} K^{-1}$ | * | |
| 114 | Energie internă molară | U_M | $J \cdot mol^{-1}$ | * | |
| 115 | Entropie molară | S_M | $J \cdot mol^{-1} K^{-1}$ | * | |
| 116 | Entalpie molară | H_M | $J \cdot mol^{-1}$ | * | |
| 117 | Energie liberă molară | F_M | $J \cdot mol^{-1}$ | * | |
| 118 | Entalpie liberă molară | G_M | $J \cdot mol^{-1}$ | * | |
| 119 | Putere calorică masică | q_m | $J \cdot kg^{-1}$ | * | |
| 120 | Putere calorică volumică | q_v | $J \cdot m^{-3}$ | * | |
| 121 | Putere calorică molară | q_M | $J \cdot mol^{-1}$ | * | |
| 122 | Concentrație masică procentuală | C | — | | |
| 123 | Concentrație volumică procentuală | C_v | — | | |
| 124 | Concentrație molară procentuală | C_M | — | | |
| 125 | Titru | T | $kg \cdot m^{-3}$ | * | |
| 126 | Concentrație valară sau normalitate | C_N | $mol \cdot m^{-3}$ | val. l^{-1} | |
| 127 | Concentrație molară sau molaritate | C_{M-v} | $mol \cdot m^{-3}$ | $mol \cdot l^{-1}$ | $1 \text{ mol} \cdot m^{-3} = 10^{-3} \text{ mol} \cdot l^{-3}$ |
| 128 | Concentrație molară sau molalitate | C_{M-m} | $mol \cdot kg^{-1}$ | | |
| 129 | Raport molar | r_M | — | | |
| 130 | Fracție molară | X | — | | |
| 131 | Activitate absolută a unui component | a_i | — | | |
| 132 | Fugacitatea unui component | p_i | $N \cdot m^{-2}$ | | |
| 133 | Coeficientul de activitate al unui component | f_i | — | | |
| 134 | Presiune osmotică | π | $N \cdot m^{-2}$ | * | |
| 135 | Număr stoechiometric al moleculei | ν_i | — | | |

| 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|-----------------------------------|-------------|---|----|-----------------------------------|
| 136 | Parcurs liber mediu | λ | m | | |
| 137 | Debit molar | Q_M | mol · s ⁻¹ | | |
| 138 | Numărul de sarcini ale unui ion | Z | — | | |
| 139 | Conductivitate electrolitică | κ | $\Omega^{-1}m^{-1}$ | | |
| 140 | Conductivitate molară | Λ_M | $m^2 \cdot \Omega^{-1}mol^{-1}$ | | |
| 141 | Număr de transport | n_t | — | * | |
| 142 | Solubilitate masică | S_m | kg · m ⁻³ | * | |
| 143 | Solubilitate molară | S_M | mol · m ⁻³ | * | |
| 144 | Grad de disociere | α | — | | |
| 145 | Viteză de reacție | v | mol · m ⁻³ · s ⁻¹ | * | |
| 146 | Perioadă de înjumătățire | $T_{1/2}$ | s | | |
| 147 | Conversie | C | — | | |
| 148 | Randament | η | — | | |
| 149 | Selectivitate | S | — | | |
| <i>Mărimi și unități caracteristice fizicii atomice</i> | | | | | |
| 150 | Numărul de protoni (număr atomic) | Z | — | | |
| 151 | Număr de neutroni | N | — | | |
| 152 | Număr de nucleoni (număr de masă) | A | — | | |
| 153 | Număr cuantic principal | n | — | | |
| 154 | Număr cuantic secundar | l | — | | |
| 155 | Număr cuantic magnetic | m | — | | |
| 156 | Număr cuantic de spin | s | — | | |
| 157 | Energie de ionizare | E_i | J | eV | 1 J = 0,624 × 10 ¹⁹ eV |

Prelucrarea datelor experimentale se efectuează în foarte multe cazuri pe baza unor relații care cuprind și mărimi constante.

Aceste mărimi au fost măsurate prin diferite metode și cu o aparatură din ce în ce mai perfecționată, în vederea stabilirii unor valori cât mai exacte, care sînt deosebit de importante, în special pentru cercetările științifice.

În tabelul ce urmează sînt indicate cîteva dintre aceste mărimi constante, fundamentale și derivate, mai importante, precum și valorile lor.

| Nr. crt. | Mărimea constantă | | Valoarea | Unitatea de măsură |
|----------|---|----------|---|---------------------------------------|
| | Denumire | Simbol | | |
| 1 | Accelerația gravitației | g | 9,80665 | m · s ⁻² |
| 2 | Viteza luminii în vid | c | (2,997925 ± 0,000003) · 10 ⁸ | m · s ⁻¹ |
| 3 | Constanta (numărul) lui Avogadro | N_A | (6,02252 ± 0,00028) · 10 ²³ | mol ⁻¹ |
| 4 | Constanta (numărul) lui Loschmidt | N_L | (2,68702 ± 0,00008) · 10 ²⁵ | m ⁻³ |
| 5 | Constanta gazului perfect | R | 8,31433 ± 0,00044 | J · mol ⁻¹ K ⁻¹ |
| 6 | Constanta lui Boltzmann | k | (1,38054 ± 0,00009) · 10 ⁻²³ | J · K ⁻¹ |
| 7 | Volumul molar al unui gaz perfect în condiții normale | V_{M0} | (22,4136 ± 0,0030) · 10 ⁻³ | m ³ · mol ⁻¹ |
| 8 | Sarcina elementară | e | (1,60210 ± 0,00007) · 10 ⁻¹⁹ | C |
| 9 | Constanta lui Faraday | F | 96487,3 ± 1,6 | C · val ⁻¹ |
| 10 | Constanta lui Planck | h | (6,6256 ± 0,0005) · 10 ⁻³⁴ | J · s |

Electronegativități atomice

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|-----|-----|-------|-----|-----|-----|-------|--|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Li | Be | B | | | | | | | | | | | | | | | C | N | O | F |
| 1,0 | 1,5 | 2,0 | | | | | | | | | | | | | | | 2,5 | 3,0 | 3,5 | 4,0 |
| Na | Mg | Al | | | | | | | | | | | | | | | Si | P | S | Cl |
| 0,9 | 1,2 | 1,5 | | | | | | | | | | | | | | | 1,8 | 2,1 | 2,5 | 3,0 |
| K | Ca | Sc | Ti | V | Cr | Mn | | Fe | Co | Ni | Cu | Zn | Ga | Ge | As | Se | Br | | | |
| 0,8 | 1,0 | 1,3 | 1,5 | 1,6 | 1,6 | 1,5 | | 1,8 | 1,8 | 1,8 | 1,9 | 1,6 | 1,6 | 1,8 | 2,0 | 2,4 | 2,8 | | | |
| Rb | Sr | Y | Zr | Nb | Mo | Tc | | Ru | Rh | Pd | Ag | Cd | In | Sn | Sb | Te | I | | | |
| 0,8 | 1,0 | 1,2 | 1,4 | 1,6 | 1,8 | 1,9 | | 2,2 | 2,2 | 2,2 | 1,9 | 1,7 | 1,7 | 1,8 | 1,9 | 2,1 | 2,5 | | | |
| Cs | Ba | La—Lu | Hf | Ta | W | Re | | Os | Ir | Pt | Au | Hg | Tl | Pb | Bi | Po | At | | | |
| 0,7 | 0,9 | 1,2 | 1,3 | 1,5 | 1,7 | 1,9 | | 2,2 | 2,2 | 2,2 | 2,4 | 1,9 | 1,8 | 1,8 | 1,9 | 2,0 | 2,2 | | | |
| Fr | Ra | Ac | Th | Pa | U | Np—No | | | | | | | | | | | | | | |
| 0,7 | 0,9 | 1,1 | 1,3 | 1,5 | 1,7 | 1,3 | | | | | | | | | | | | | | |

ANEXA 3

Proprietățile termodinamice ale citorva substanțe determinate la 25°C și 1 atm

| Substanță | H_f^0 kJ·mol ⁻¹ | G_f^0 kJ·mol ⁻¹ | S^0 J·grad ⁻¹ ·mol ⁻¹ |
|-------------------------------------|------------------------------|------------------------------|---|
| H ₂ (g) | 0,0 | 0,0 | 130,5 |
| Li (s) | 0,0 | 0,0 | 28,0 |
| Na (s) | 0,0 | 0,0 | 51,0 |
| NaCl (s) | - 410,48 | - 383,72 | 72,31 |
| Na ₂ SO ₄ (s) | - 1383,16 | - 1265,70 | 149,23 |
| NaNO ₃ | - 466,07 | - 365,33 | 116,20 |
| Na ₂ CO ₃ | - 1129,85 | - 1046,67 | 135,85 |
| Na ₂ O | - 415,59 | 376,2 | 72,73 |
| Na ₂ O ₂ | - 504,11 | 429,70 | 66,88 |
| NaOH | - 426,36 | 376,62 | 52,25 |
| K (s) | 0,0 | 0,0 | 64 |
| KCl (s) | - 435,86 | - 408,32 | 82,7 |
| KClO ₃ (s) | - 391,2 | - 289,9 | - 143,0 |
| Mg (s) | 0,0 | 0,0 | 32,5 |
| MgO (s) | - 602 | - 570 | 27 |
| MgCO ₃ (s) | - 1113 | - 1028 | 66 |
| Ca (s) | 0,0 | 0,0 | 41,6 |
| CaO (s) | - 634,94 | - 603,59 | 39,71 |
| Ca(OH) ₂ (s) | - 985,64 | - 895,77 | 76,08 |
| CaCO ₃ (s) | - 1205,93 | - 1127,76 | 82,79 |
| Ba (s) | 0,0 | 0,0 | 16 |
| BaCl ₂ (s) | - 859,40 | - 810,08 | 125,4 |
| Al (s) | 0,0 | 0,0 | 28,32 |
| AlCl ₃ (s) | - 695 | - 637 | 167 |
| Al ₂ O ₃ (s) | - 1670 | - 1576 | 50,99 |
| C (s, grafit) | 0,0 | 0,0 | 5,85 |
| C (s, diamant) | 2,09 | 2,93 | 2,51 |
| CO (g) | - 110,4 | - 137,10 | 197,7 |
| CO ₂ (g) | - 393,2 | - 394,17 | 213,6 |
| Si (s) | 0,0 | 0,0 | 18,81 |
| SiO ₂ (s) | - 858,57 | - 804,23 | 41,8 |
| SiH ₄ (g) | - 61,86 | 39,4 | 203,56 |
| SiCl ₄ (g) | - 609,0 | - 569,3 | 331 |
| Sn (s) | 0,0 | 0,0 | 61,41 |
| SnO ₂ (s) | - 580,18 | - 519,15 | 52,23 |
| SnCl ₄ (s) | - 544,65 | - 473,59 | 258,32 |
| N ₂ (g) | 0,0 | 0,0 | 191,44 |

| Substanța | H_f^0 kJ·mol ⁻¹ | G_f^0 kJ·mol ⁻¹ | S^0 J·grad·mol ⁻¹ |
|---|------------------------------|------------------------------|--------------------------------|
| NH ₃ (g) | — 45,95 | — 16,30 | 192,28 |
| NO (g) | 90,29 | 86,52 | 210,48 |
| NO ₂ (g) | 33,86 | 51,83 | 239,72 |
| N ₂ O (g) | 81,51 | 103,66 | 219,87 |
| N ₂ O ₄ (g) | 9,61 | 98,23 | 303,87 |
| NH ₄ Cl (g) | — 315,17 | 203,56 | 94,47 |
| HNO ₃ (l) | — 173,05 | — 79,84 | 155,5 |
| O ₂ (g) | 0,0 | 0,0 | 204,8 |
| O ₃ (g) | 142,12 | 163,44 | 237,42 |
| H ₂ O (g) | — 241,60 | — 228,23 | 188,52 |
| H ₂ O (l) | — 285,49 | — 237,00 | 69,81 |
| S (s, rombic) | 0,0 | 0,0s | 31,77 |
| S (g) | 277,55 | 237,00 | 167,62 |
| H ₂ S (g) | — 20,06 | — 33,02 | 205,65 |
| SO ₂ (g) | — 297 | — 300 | 249 |
| SO ₃ (g) | — 395,2 | — 370,4 | 256 |
| H ₂ SO ₄ (l) | — 810,5 | — | — |
| I ₂ (g) | 0,0 | 0,0 | 230 |
| HF (g) | — 269 | — 271 | 174 |
| Cl ₂ (g) | 0,0s | 0,0 | 222,9 |
| HCl (g) | — 92,31 | — 95,27 | 186,7 |
| Br ₂ (l) | 0,0 | 0,0 | 152,15 |
| Br ₂ (g) | 30,5 | 3,34 | 244,95 |
| HBr (g) | — 36,2 | — 53,2 | 198,5 |
| I ₂ (s) | 0,0 | 0,0 | 116,6 |
| I ₂ (g) | 62,28 | 19,23 | 260,4 |
| HI (g) | — 25,9 | 1,3 | 206,3 |
| Hg (l) | 0,0 | 0,0 | 77 |
| Hg ₂ Cl ₂ (s) | — 265 | — 211 | 196 |
| HgO (s, roșu) | — 90,7 | — 58,5 | 72 |
| Cu (s) | 0,0 | 0,0 | 33,3 |
| CuO | — 155 | — 127 | 44 |
| Cu ₂ O | — 167 | — 147 | 101 |
| CuSO ₄ | — 169,1 | — 661,3 | 113,3 |
| Ag | 0,0 | 0,0 | 42,7 |
| AgCl | — 127,0 | — 109,7 | 96,1 |
| AgNO ₃ | — 122,9 | — 32,3 | 140,86 |
| Fe (s) | 0,0 | 0,0 | 27,17 |
| Fe (g) | 417,16 | 371,6 | 180,15 |
| FeO (s) | — 266,26 | — 244,11 | 53,92 |
| Fe ₂ O ₃ (s) | — 821,4 | — 740,27 | 89,87 |
| Zn (s) | 0,0 | 0,0 | 41,6 |
| ZnCl ₂ (s) | — 415 | — 369 | 108 |
| ZnO (s) | — 348 | — 318 | 44 |
| CH ₄ (g) | — 74,82 | — 50,58 | 186 |
| C ₂ H ₂ (g) | 226,55 | 209 | 200,6 |
| C ₂ H ₄ (g) | 52,25 | 68,13 | 219,5 |
| C ₂ H ₆ (g) | — 84,44 | 33,02 | 229,5 |
| CH ₃ CH ₂ CH ₃ (g) | — 103,66 | 23,41 | 269,61 |
| C ₃ H ₆ (g) | + 20,4 | 62,66 | 266,68 |
| CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₃ (g) | — 126,03 | 17,14 | 309,74 |
| C ₇ H ₁₆ (g) | — 187,68 | + 7,94 | 427,61 |
| C ₆ H ₁₂ (d, ciclohexan) | — 122,89 | 31,77 | 298,03 |
| cis CH ₃ CH = CH — CH ₃ (g) | — 7,11 | 65,63 | 300,54 |
| trans CH ₃ CH = CH — CH ₃ (g) | — 11,29 | 62,91 | 296,36 |
| cis ClCH = CHCl (g) | 1,88 | 24,24 | 289,25 |
| trans ClCH = CHCl (g) | 4,18 | 26,54 | 289,67 |
| C ₅ H ₁₂ (g) | — 146,3 | — 8,19 | 348,1 |

| Substanță | $H_f^0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ | $G_f^0 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ | $S^0 \text{ J} \cdot \text{grad} \cdot \text{mol}^{-1}$ |
|--|--|---|---|
| $\text{C}_3\text{H}_{12} (l)$ | — 172,9 | — 9,23 | 262,46 |
| $\text{C}_6\text{H}_{14} (g)$ | 167 | 0,21 | 386,44 |
| $\text{C}_6\text{H}_6 (g)$ | 82,76 | 129,58 | 268,77 |
| $\text{C}_6\text{H}_6 (l)$ | 48,9 | 124,15 | 173,05 |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 (g)$ | 49,55 | 122,05 | 320,19 |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 (l)$ | 12,12 | 113,7 | 220,7s |
| $\text{CHCl}_3 (g)$ | — 131,67 | — 71,48 | 202,53 |
| $\text{CHCl}_3 (l)$ | — 101,15 | — 68,55 | 295,53 |
| $\text{CH}_3\text{OH} (g)$ | — 201,06 | — 162,18 | 237,51 |
| $\text{CH}_3\text{OH} (l)$ | — 238,26 | — 165,95 | 126,65 |
| $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} (l)$ | — 276,72 | — 173,88 | 160,5 |
| $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 (s, \text{ glucoză})$ | — 1273,23 | — 909,57 | 211,93 |
| $\text{CH}_2\text{O} (g)$ | — 115,79 | — 109,93 | 218,61 |
| $\text{CH}_3\text{CHO} (g)$ | — 166,36 | — 133,34 | 264,18 |
| $\text{CH}_3\text{COCH}_3 (l)$ | — 247,87 | — 155,08 | 200,22 |
| $\text{HCOOH} (g)$ | — 378,3 | — 350,7 | 248,5 |
| $\text{CH}_3\text{COOH} (g)$ | — 434,3 | — 376,2 | 282,15 |
| $\text{CH}_3\text{COOH} (l)$ | — 483,63 | — 389,16 | 1596,76 |
| $(\text{COOH})_2 (s)$ | — 829,3 | — 700,57 | 119,96 |
| $\text{CH}_3\text{COOCH}_3 (l)$ | — 441 | — | — |
| $\text{CH}_3\text{NH}_2 (g)$ | — 23 | 32,18 | 242,44 |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 (l)$ | + 20,93 | 148,81 | 191,03 |
| $\text{CCl}_4 (g)$ | — 100,32 | 58,10 | 309,74 |
| $\text{CCl}_4 (l)$ | — 132,72 | 62,7 | 216,11 |

ANEXA 4

Potențialul standard al câtorva sisteme redox

| Electrod | Reacția | Potențial ϵ^0 (V) |
|--|--|----------------------------|
| Li^+, Li | $\text{Li}^+ + 1 e^- \rightleftharpoons \text{Li}$ | — 3,01 |
| K^+, K | $\text{K}^+ + 1 e^- \rightleftharpoons \text{K}$ | — 2,92 |
| $\text{Ba}^{2+}, \text{Ba}$ | $\text{Ba}^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons \text{Ba}$ | — 2,9 |
| $\text{Ca}^{2+}, \text{Ca}$ | $\text{Ca}^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons \text{Ca}$ | — 2,87 |
| Na^+, Na | $\text{Na}^+ + 1 e^- \rightleftharpoons \text{Na}$ | — 2,71 |
| $\text{Mg}^{2+}, \text{Mg}$ | $\text{Mg}^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons \text{Mg}$ | — 2,38 |
| $\text{Al}^{3+}, \text{Al}$ | $\text{Al}^{3+} + 3 e^- \rightleftharpoons \text{Al}$ | — 1,66 |
| $\text{Zn}^{2+}, \text{Zn}$ | $\text{Zn}^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons \text{Zn}$ | — 0,76 |
| $\text{Cr}^{3+}, \text{Cr}$ | $\text{Cr}^{3+} + 3 e^- \rightleftharpoons \text{Cr}$ | — 0,74 |
| $\text{Te}^{2+}, \text{Te}$ | $\text{Te}^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons \text{Te}$ | — 0,44 |
| $\text{Cd}^{2+}, \text{Cd}$ | $\text{Cd}^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons \text{Cd}$ | — 0,402 |
| $\text{PbSO}_4, \text{Pb}, \text{SO}_4^{2-}$ | $\text{PbSO}_4 + 2 e^- \rightleftharpoons \text{Pb} + \text{SO}_4^{2-}$ | — 0,35 |
| $\text{Co}^{2+}, \text{Co}$ | $\text{Co}^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons \text{Co}$ | — 0,28 |
| $\text{Ni}^{2+}, \text{Ni}$ | $\text{Ni}^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons \text{Ni}$ | — 0,25 |
| AgI, Ag | $\text{AgI} + e^- \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{I}^-$ | — 0,15 |
| $\text{Sn}^{2+}, \text{Sn}$ | $\text{Sn}^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons \text{Sn}$ | — 0,14 |
| $\text{Pb}^{2+}, \text{Pb}$ | $\text{Pb}^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons \text{Pb}$ | — 0,126 |
| $2 \text{H}^+, \text{H}_2$ | $2 \text{H}^+ + 2 e^- \rightleftharpoons \text{H}_2$ | 0,00 |
| AgBr, Ag | $\text{AgBr} + e^- \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Br}^-$ | 0,095 |
| $\text{Sb}^{3+}, \text{Sb}$ | $\text{Sb}^{3+} + 3 e^- \rightleftharpoons \text{Sb}$ | 0,1 |
| $\text{Sn}^{4+}, \text{Sn}^{2+}$ | $\text{Sn}^{4+} + 2 e^- \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$ | 0,15 |
| $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}, \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ | $\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2 e^- \rightleftharpoons 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ | 0,16 |

| Electrod | Reacția | Potențial E^0 (V) |
|--|---|---------------------|
| AgCl, Ag | $\text{AgCl} + e^- \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Cl}^-$ | 0,222 |
| Cu^{2+} , Cu | $\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cu}$ | 0,34 |
| $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2$, Ag | $\text{Ag}[(\text{NH}_3)_2]^+ + 1e^- \rightleftharpoons \text{Ag} + 2\text{NH}_3$ | 0,37 |
| O_2 , OH^- | $\text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{HO}^-$ | 0,4 |
| I_2 , I^- | $\text{I}_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{I}^-$ | 0,53 |
| PbO_2 , Pb | $\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightleftharpoons \text{Pb} + 2\text{H}_2\text{O}$ | 0,67 |
| O_2 , H_2O_2 | $\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2$ | 0,68 |
| Fe^{3+} , Fe^{2+} | $\text{Fe}^{3+} + 1e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$ | 0,77 |
| Ag^+ , Ag | $\text{Ag}^+ + 1e^- \rightleftharpoons \text{Ag}$ | 0,8 |
| Hg^{2+} , Hg | $\text{Hg}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Hg}$ | 0,86 |
| Br_2 , Br^- | $\text{Br}_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$ | 1,07 |
| O_2 , H_2O | $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$ | 1,23 |
| MnO_2 , Mn^{2+} | $\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$ | 1,28 |
| $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, Cr^{3+} | $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$ | 1,36 |
| Cl_2 , Cl^- | $\text{Cl}_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$ | 1,36 |
| Au^{3+} , Au | $\text{Au}^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Au}$ | 1,42 |
| BrO_3^- , Br^- | $\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6e^- \rightleftharpoons \text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O}$ | 1,44 |
| PbO_2 , Pb^{2+} | $\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$ | 1,46 |
| ClO_3^- , Cl^- | $\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6e^- \rightleftharpoons \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$ | 1,46 |
| MnO_4^- , Mn^{2+} | $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ | 1,5 |
| PbO_2 , H_2SO_4 , PbSO_4 | $\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ | 1,685 |
| H_2O_2 , H_2O | $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$ | 1,77 |
| Co^{3+} , Co^{2+} | $\text{Co}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Co}^{2+}$ | 1,82 |
| F_2 , F^- | $\text{F}_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{F}^-$ | 2,87 |

ANEXA 5

Constante de ionizare ale acizilor și bazelor

| Acidul sau baza | Echilibrul | Constanta de ionizare la 25°C |
|--|---|-------------------------------|
| Acetic | $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$ | $1,85 \cdot 10^{-5}$ |
| Benzoic | $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ | $6,6 \cdot 10^{-5}$ |
| Carbonic | $\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HCO}_3^-$ | $4,2 \cdot 10^{-7}$ |
| Ionul hidrogen-carbonat (carbonat acid) | $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CO}_3^{2-}$ | $4,8 \cdot 10^{-11}$ |
| Ionul hidrogeno-sulfat (sulfat acid) | $\text{HSO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{SO}_4^{2-}$ | $1,26 \cdot 10^{-2}$ |
| Formic | $\text{HCOOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HCOO}^-$ | $2,1 \cdot 10^{-4}$ |
| Cianhidric | $\text{HCN} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CN}^-$ | $4,0 \cdot 10^{-10}$ |
| Fluorhidric | $\text{HF} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{F}^-$ | $6,9 \cdot 10^{-4}$ |
| Apă oxigenată | $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}_2^-$ | $2,4 \cdot 10^{-12}$ |
| Sulfhidric | $\text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HS}^-$ | $1,0 \cdot 10^{-7}$ |
| Ionul hidrogen-sulfură (sulfură acidă) | $\text{HS}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{S}^{2-}$ | $1,3 \cdot 10^{-13}$ |
| Oxalic | $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HC}_2\text{O}_4^-$ | $3,8 \cdot 10^{-2}$ |
| Ionul mono-hidrogeno-oxalat | $\text{HC}_2\text{O}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ | $5,0 \cdot 10^{-5}$ |
| Fenol | $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$ | $1,0 \cdot 10^{-9}$ |
| Fosforic | $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^-$ | $7,5 \cdot 10^{-3}$ |
| Ionul dihidrogeno-fosfat (fosfat diacid) | $\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HPO}_4^{2-}$ | $6,2 \cdot 10^{-8}$ |

| Acidul sau baza | Echilibrul | Constanta de ionizare la 25°C |
|--|---|-------------------------------|
| Ionul mono-hidrogen fosfat (fosfat monoacid) | $\text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{PO}_4^{3-}$ | $1 \cdot 10^{-12}$ |
| Hidroxidul de aluminiu | $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{AlO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$ | $4 \cdot 10^{-12}$ |
| Hidroxidul de argint | $\text{AgOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{AgO}^-$ | $2 \cdot 10^{-18}$ |
| Hidroxidul de amoniu | $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$ | $1,8 \cdot 10^{-5}$ |
| Hidroxid de metil amoniu | $\text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{NH}_3^+ + \text{OH}^-$ | $5 \cdot 10^{-4}$ |
| Hidroxid de fenil amoniu | $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+ + \text{OH}^-$ | $4,6 \cdot 10^{-10}$ |

ANEXA 6

Produsele de solubilitate ale unor substanțe în moli/l la temperatura de 25°C

| Fluoruri | | Carbonați | | Sulfuri | |
|---------------------------------|----------------------|---------------------------------|----------------------|---|----------------------|
| BaF ₂ | $2,4 \cdot 10^{-5}$ | NiCO ₃ | $1,4 \cdot 10^{-7}$ | MnS | $7 \cdot 10^{-18}$ |
| MgF ₂ | $8 \cdot 10^{-5}$ | CaCO ₃ | $4,7 \cdot 10^{-9}$ | FeS | $4 \cdot 10^{-19}$ |
| PbF ₂ | $4 \cdot 10^{-3}$ | BaCO ₃ | $1,6 \cdot 10^{-9}$ | NiS | $3 \cdot 10^{-21}$ |
| SrF ₂ | $7,9 \cdot 10^{-10}$ | SrCO ₃ | $7 \cdot 10^{-10}$ | CoS | $5 \cdot 10^{-22}$ |
| CaF ₂ | $3,9 \cdot 10^{-11}$ | CuCO ₃ | $2,5 \cdot 10^{-10}$ | ZnS | $2,5 \cdot 10^{-22}$ |
| | | ZnCO ₃ | $2 \cdot 10^{-10}$ | SnS | $1 \cdot 10^{-26}$ |
| | | MnCO ₃ | $8,8 \cdot 10^{-11}$ | CdS | $1 \cdot 10^{-28}$ |
| | | FeCO ₃ | $2,1 \cdot 10^{-11}$ | PbS | $4,2 \cdot 10^{-28}$ |
| | | Ag ₂ CO ₃ | $8,2 \cdot 10^{-12}$ | CuS | $8 \cdot 10^{-37}$ |
| | | CdCO ₃ | $5,2 \cdot 10^{-12}$ | Ag ₂ S | $5,5 \cdot 10^{-51}$ |
| | | PbCO ₃ | $1,5 \cdot 10^{-15}$ | HgS | $1,6 \cdot 10^{-54}$ |
| | | MgCO ₃ | $1 \cdot 10^{-15}$ | Bi ₂ S ₃ | $1,6 \cdot 10^{-72}$ |
| | | Hg ₂ CO ₃ | $9,0 \cdot 10^{-15}$ | | |
| Cloruri | | Hidroxizi | | Fosfați | |
| PbCl ₂ | $1,6 \cdot 10^{-5}$ | Ba(OH) ₂ | $5,0 \cdot 10^{-3}$ | Ag ₃ PO ₄ | $1,8 \cdot 10^{-1}$ |
| AgCl | $1 \cdot 10^{-10}$ | Sr(OH) ₂ | $3,2 \cdot 10^{-4}$ | Sr ₃ (PO ₄) ₂ | $1 \cdot 10^{-31}$ |
| Hg ₂ Cl ₂ | $1,1 \cdot 10^{-13}$ | Ca(OH) ₂ | $1,3 \cdot 10^{-6}$ | Ca ₃ (PO ₄) ₂ | $1,3 \cdot 10^{-32}$ |
| | | Ag(OH) | $2,0 \cdot 10^{-8}$ | Ba ₃ (PO ₄) ₂ | $6 \cdot 10^{-39}$ |
| | | Mg(OH) ₂ | $6 \cdot 10^{-12}$ | Pb ₃ (PO ₄) ₂ | $1 \cdot 10^{-54}$ |
| | | Mn(OH) ₂ | $2 \cdot 10^{-13}$ | | |
| | | Cd(OH) ₂ | $2 \cdot 10^{-14}$ | | |
| | | Pb(OH) ₂ | $4,2 \cdot 10^{-15}$ | | |
| | | Fe(OH) ₂ | $1,8 \cdot 10^{-15}$ | | |
| | | Co(OH) ₂ | $2,5 \cdot 10^{-16}$ | | |
| | | Ni(OH) ₂ | $1,6 \cdot 10^{-18}$ | | |
| | | Zn(OH) ₂ | $4,5 \cdot 10^{-17}$ | | |
| | | Cu(OH) ₂ | $1,6 \cdot 10^{-10}$ | | |
| | | Hg(OH) ₂ | $3 \cdot 10^{-20}$ | | |
| | | Sn(OH) ₂ | $3 \cdot 10^{-27}$ | | |
| | | Cr(OH) ₂ | $6,7 \cdot 10^{-31}$ | | |
| | | Al(OH) ₃ | $5 \cdot 10^{-33}$ | | |
| | | Fe(OH) ₃ | $5 \cdot 10^{-38}$ | | |
| | | Co(OH) ₃ | $2,5 \cdot 10^{-43}$ | | |
| Bromuri | | Ioduri | | Cromați | |
| PbBr ₂ | $4,6 \cdot 10^{-6}$ | PbI ₂ | $8,3 \cdot 10^{-9}$ | SrCrO ₄ | $3,6 \cdot 10^{-5}$ |
| AgBr | $5,0 \cdot 10^{-13}$ | AgI | $8,5 \cdot 10^{-17}$ | Hg ₂ CrO ₄ | $2 \cdot 10^{-9}$ |
| Hg ₂ Br ₂ | $1,3 \cdot 10^{-29}$ | Hg ₂ I ₂ | $4,5 \cdot 10^{-29}$ | BaCrO ₄ | $8,5 \cdot 10^{-11}$ |
| | | | | Ag ₂ CrO ₄ | $1,9 \cdot 10^{-12}$ |
| | | | | PbCrO ₄ | $2 \cdot 10^{-16}$ |
| Sulfuri | | Sulfati | | | |
| CaSO ₄ | $2,4 \cdot 10^{-5}$ | CaSO ₄ | $2,4 \cdot 10^{-5}$ | | |
| Ag ₂ SO ₄ | $1,2 \cdot 10^{-5}$ | Ag ₂ SO ₄ | $1,2 \cdot 10^{-5}$ | | |
| SrSO ₄ | $7,6 \cdot 10^{-7}$ | SrSO ₄ | $7,6 \cdot 10^{-7}$ | | |
| PbSO ₄ | $2 \cdot 10^{-8}$ | PbSO ₄ | $2 \cdot 10^{-8}$ | | |
| BaSO ₄ | $1,5 \cdot 10^{-9}$ | BaSO ₄ | $1,5 \cdot 10^{-9}$ | | |

Masele atomice relative și masele atomice rotunjite

| Nr. crt. | Denumirea elementului | Simbol chimic | Numărul atomic Z | Masa atomică relativă | Masa atomică rotunjită |
|----------|-----------------------|---------------|------------------|-----------------------|------------------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 1 | Aluminii | Al | 13 | 26,9815 | 27 |
| 2 | Antimoniu | Sb | 51 | 121,75 | 122 |
| 3 | Argint | Ag | 47 | 107,870 | 108 |
| 4 | Argon | Ar | 18 | 39,948 | 40 |
| 5 | Aur | Au | 79 | 196,967 | 197 |
| 6 | Azot | N | 7 | 14,0067 | 14 |
| 7 | Bariu | Ba | 56 | 137,34 | 137 |
| 8 | Bismut | Bi | 88 | 208,980 | 209 |
| 9 | Bor | B | 5 | 10,811 | 11 |
| 10 | Brom | Br | 35 | 79,909 | 80 |
| 11 | Cadmiu | Cd | 48 | 112,400 | 112 |
| 12 | Calciu | Ca | 20 | 40,08 | 40 |
| 13 | Carbon | C | 6 | 12,01115 | 12 |
| 14 | Cesiu | Cs | 55 | 132,905 | 133 |
| 15 | Clor | Cl | 17 | 35,458 | 35,5 |
| 16 | Cobalt | Co | 27 | 58,9332 | 59 |
| 17 | Crom | Cr | 24 | 51,996 | 52 |
| 18 | Cupru | Cu | 29 | 63,54 | 64 |
| 19 | Fier | Fe | 26 | 55,847 | 56 |
| 20 | Fluor | F | 9 | 18,9984 | 19 |
| 21 | Fosfor | P | 15 | 30,9736 | 31 |
| 22 | Germaniu | Ge | 32 | 72,59 | 73 |
| 23 | Heliu | He | 2 | 4,00261 | 4 |
| 24 | Hydrogen | H | 1 | 1,00797 | 1 |
| 25 | Iod | I | 53 | 126,9044 | 127 |
| 26 | Iridiu | Ir | 77 | 192,2 | 192 |
| 27 | Kripton | Kr | 36 | 83,80 | 84 |
| 28 | Litiu | Li | 3 | 6,939 | 7 |
| 29 | Magneziu | Mg | 12 | 24,312 | 24 |
| 30 | Mangan | Mn | 25 | 54,9381 | 55 |
| 31 | Mercur | Hg | 80 | 200,59 | 201 |
| 32 | Molibden | Mo | 42 | 95,95 | 96 |
| 33 | Neon | Ne | 10 | 20,183 | 20 |
| 34 | Nichel | Ni | 28 | 58,71 | 59 |
| 35 | Oxigen | O | 8 | 15,9994 | 16 |
| 36 | Platină | Pt | 78 | 195,09 | 195 |
| 37 | Plumb | Pb | 82 | 207,19 | 207 |
| 38 | Poloniu | Po | 84 | 210 | 210 |
| 39 | Potasiu | K | 19 | 39,102 | 39 |
| 40 | Radiu | Ra | 88 | 226,05 | 226 |
| 41 | Rubidiu | Rb | 37 | 85,47 | 85 |
| 42 | Seleniu | Se | 34 | 78,96 | 79 |
| 43 | Siliciu | Si | 14 | 28,086 | 28 |
| 44 | Sodiu | Na | 11 | 22,9898 | 23 |
| 45 | Staniu | Sn | 50 | 118,69 | 119 |
| 46 | Stronțiu | Sr | 38 | 87,62 | 88 |
| 47 | Sulf | S | 16 | 32,064 | 32 |
| 48 | Telur | Te | 52 | 127,60 | 128 |
| 49 | Titan | Ti | 22 | 47,90 | 48 |
| 50 | Thoriu | Th | 90 | 232,038 | 232 |
| 51 | Uranu | U | 92 | 238,03 | 238 |
| 52 | Wolfram | W | 74 | 183,85 | 184 |
| 53 | Xenon | Xe | 54 | 131,30 | 131 |
| 54 | Zinc | Zn | 30 | 65,37 | 65 |

Repartiția electronilor în orbitalii atomilor

00544 3

| Strat | K | L | M | N | O |
|---------|----|---------------------------|-------|-------|-----|
| n | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| Orbital | s | s p | s p d | s p d | s p |
| 1 | H | 1 | | | |
| 2 | He | 2 | | | |
| 3 | Li | 2 1 | | | |
| 4 | Be | 2 2 | | | |
| 5 | B | 2 2 1 | | | |
| 6 | C | 2 2 2 | | | |
| 7 | N | 2 2 3 | | | |
| 8 | O | 2 2 4 | | | |
| 9 | F | 2 2 5 | | | |
| 10 | Ne | 2 2 6 | | | |
| 11 | Na | 2 2 6 1 | | | |
| 12 | Mg | 2 2 6 2 | | | |
| 13 | Al | 2 2 6 2 1 | | | |
| 14 | Si | 2 2 6 2 2 | | | |
| 15 | P | 2 2 6 2 3 | | | |
| 16 | S | 2 2 6 2 4 | | | |
| 17 | Cl | 2 2 6 2 5 | | | |
| 18 | Ar | 2 2 6 2 6 | | | |
| 19 | K | 2 2 6 2 6 1 | | | |
| 20 | Ca | 2 2 6 2 6 2 | | | |
| 21 | Sc | 2 2 6 2 6 2 1 | | | |
| 22 | Ti | 2 2 6 2 6 2 2 | | | |
| 23 | V | 2 2 6 2 6 2 3 | | | |
| 24 | Cr | 2 2 6 2 6 2 5 | | | |
| 25 | Mn | 2 2 6 2 6 2 5 | | | |
| 26 | Fe | 2 2 6 2 6 2 6 | | | |
| 27 | Co | 2 2 6 2 6 2 7 | | | |
| 28 | Ni | 2 2 6 2 6 2 8 | | | |
| 29 | Cu | 2 2 6 2 6 2 10 | | | |
| 30 | Zn | 2 2 6 2 6 2 10 | | | |
| 31 | Ga | 2 2 6 2 6 2 10 1 | | | |
| 32 | Ge | 2 2 6 2 6 2 10 2 | | | |
| 33 | As | 2 2 6 2 6 2 10 3 | | | |
| 34 | Se | 2 2 6 2 6 2 10 4 | | | |
| 35 | Br | 2 2 6 2 6 2 10 5 | | | |
| 36 | Kr | 2 2 6 2 6 2 10 6 | | | |
| 37 | Rb | 2 2 6 2 6 2 10 6 1 | | | |
| 38 | Sr | 2 2 6 2 6 2 10 6 2 | | | |
| 39 | Y | 2 2 6 2 6 2 10 6 2 1 | | | |
| 40 | Zr | 2 2 6 2 6 2 10 6 2 2 | | | |
| 41 | Nb | 2 2 6 2 6 2 10 6 2 4 | | | |
| 42 | Mo | 2 2 6 2 6 2 10 6 2 5 | | | |
| 43 | Tc | 2 2 6 2 6 2 10 6 2 6 | | | |
| 44 | Ru | 2 2 6 2 6 2 10 6 2 7 | | | |
| 45 | Rh | 2 2 6 2 6 2 10 6 2 8 | | | |
| 46 | Pd | 2 2 6 2 6 2 10 6 2 10 | | | |
| 47 | Ag | 2 2 6 2 6 2 10 6 2 10 1 | | | |
| 48 | Cd | 2 2 6 2 6 2 10 6 2 10 2 | | | |
| 49 | In | 2 2 6 2 6 2 10 6 2 10 2 1 | | | |
| 50 | Sn | 2 2 6 2 6 2 10 6 2 10 2 2 | | | |
| 51 | Sb | 2 2 6 2 6 2 10 6 2 10 2 3 | | | |
| 52 | Te | 2 2 6 2 6 2 10 6 2 10 2 4 | | | |

| Strat | | K | L | M | N | | | | O | | | | P | | | Q |
|---------|----|---|---|----|---|---|----|----|---|---|----|----|---|---|---|---|
| n | | 1 | 2 | 3 | 4 | | | | 5 | | | | 6 | | | 7 |
| Orbital | | | | | s | p | d | f | s | p | d | f | s | p | d | s |
| 53 | I | 2 | 8 | 18 | 2 | 6 | 10 | | 2 | 5 | | | | | | |
| 54 | Xe | 2 | 8 | 18 | 2 | 6 | 10 | | 2 | 6 | | | | | | |
| 55 | Cs | 2 | 8 | 18 | 2 | 6 | 10 | | 2 | 6 | | | 1 | | | |
| 56 | Ba | 2 | 8 | 18 | 2 | 6 | 10 | | 2 | 6 | | | 2 | | | |
| 57 | La | 2 | 8 | 18 | 2 | 6 | 10 | | 2 | 6 | 1 | | 2 | | | |
| 58 | Ce | 2 | 8 | 18 | 2 | 6 | 10 | 2 | 2 | 6 | | | 2 | | | |
| 59 | Pr | 2 | 8 | 18 | 2 | 6 | 10 | 3 | 2 | 6 | | | 2 | | | |
| 60 | Nd | 2 | 8 | 18 | 2 | 6 | 10 | 4 | 2 | 6 | | | 2 | | | |
| 61 | Pm | 2 | 8 | 18 | 2 | 6 | 10 | 5 | 2 | 6 | | | 2 | | | |
| 62 | Sm | 2 | 8 | 18 | 2 | 6 | 10 | 6 | 2 | 6 | | | 2 | | | |
| 63 | Eu | 2 | 8 | 18 | 2 | 6 | 10 | 7 | 2 | 6 | | | 2 | | | |
| 64 | Gd | 2 | 8 | 18 | 2 | 6 | 10 | 7 | 2 | 6 | 1 | | 2 | | | |
| 65 | Tb | 2 | 8 | 18 | 2 | 6 | 10 | 9 | 2 | 6 | | | 2 | | | |
| 66 | Dy | 2 | 8 | 18 | 2 | 6 | 10 | 10 | 2 | 6 | | | 2 | | | |
| 67 | Ho | 2 | 8 | 18 | 2 | 6 | 10 | 11 | 2 | 6 | | | 2 | | | |
| 68 | Er | 2 | 8 | 18 | 2 | 6 | 10 | 12 | 2 | 6 | | | 2 | | | |
| 69 | Tm | 2 | 8 | 18 | 2 | 6 | 10 | 13 | 2 | 6 | | | 2 | | | |
| 70 | Yb | 2 | 8 | 18 | 2 | 6 | 10 | 14 | 2 | 6 | | | 2 | | | |
| 71 | Lu | 2 | 8 | 18 | 2 | 6 | 10 | 14 | 2 | 6 | 1 | | 2 | | | |
| 72 | Hf | 2 | 8 | 18 | 2 | 6 | 10 | 14 | 2 | 6 | 2 | | 2 | | | |
| 73 | Ta | 2 | 8 | 18 | 2 | 6 | 10 | 14 | 2 | 6 | 3 | | 2 | | | |
| 74 | W | 2 | 8 | 18 | 2 | 6 | 10 | 14 | 2 | 6 | 4 | | 2 | | | |
| 75 | Re | 2 | 8 | 18 | 2 | 6 | 10 | 14 | 2 | 6 | 5 | | 2 | | | |
| 76 | Os | 2 | 8 | 18 | 2 | 6 | 10 | 14 | 2 | 6 | 6 | | 2 | | | |
| 77 | Ir | 2 | 8 | 18 | 2 | 6 | 10 | 14 | 2 | 6 | 7 | | 2 | | | |
| 78 | Pt | 2 | 8 | 18 | 2 | 6 | 10 | 14 | 2 | 6 | 9 | | 1 | | | |
| 79 | Au | 2 | 8 | 18 | 2 | 6 | 10 | 14 | 2 | 6 | 10 | | 1 | | | |
| 80 | Hg | 2 | 8 | 18 | 2 | 6 | 10 | 14 | 2 | 6 | 10 | | 2 | | | |
| 81 | Tl | 2 | 8 | 18 | 2 | 6 | 10 | 14 | 2 | 6 | 10 | | 2 | 1 | | |
| 82 | Pb | 2 | 8 | 18 | 2 | 6 | 10 | 14 | 2 | 6 | 10 | | 2 | 2 | | |
| 83 | Bi | 2 | 8 | 18 | 2 | 6 | 10 | 14 | 2 | 6 | 10 | | 2 | 3 | | |
| 84 | Po | 2 | 8 | 18 | 2 | 6 | 10 | 14 | 2 | 6 | 10 | | 2 | 4 | | |
| 85 | At | 2 | 8 | 18 | 2 | 6 | 10 | 14 | 2 | 6 | 10 | | 2 | 5 | | |
| 86 | Rn | 2 | 8 | 18 | 2 | 6 | 10 | 14 | 2 | 6 | 10 | | 2 | 6 | | |
| 87 | Fr | 2 | 8 | 18 | 2 | 6 | 10 | 14 | 2 | 6 | 10 | | 2 | 6 | | 1 |
| 88 | Ra | 2 | 8 | 18 | 2 | 6 | 10 | 14 | 2 | 6 | 10 | | 2 | 6 | | 2 |
| 89 | Ac | 2 | 8 | 18 | 2 | 6 | 10 | 14 | 2 | 6 | 10 | | 2 | 6 | 1 | 2 |
| 90 | Th | 2 | 8 | 18 | 2 | 6 | 10 | 14 | 2 | 6 | 10 | | 2 | 6 | 2 | 2 |
| 91 | Pa | 2 | 8 | 18 | 2 | 6 | 10 | 14 | 2 | 6 | 10 | 2 | 2 | 6 | 1 | 2 |
| 92 | U | 2 | 8 | 18 | 2 | 6 | 10 | 14 | 2 | 6 | 10 | 3 | 2 | 6 | 1 | 2 |
| 93 | Np | 2 | 8 | 18 | 2 | 6 | 10 | 14 | 2 | 6 | 10 | 4 | 2 | 6 | 1 | 2 |
| 94 | Pu | 2 | 8 | 18 | 2 | 6 | 10 | 14 | 2 | 6 | 10 | 6 | 2 | 6 | | 2 |
| 95 | Am | 2 | 8 | 18 | 2 | 6 | 10 | 14 | 2 | 6 | 10 | 7 | 2 | 6 | | 2 |
| 96 | Cm | 2 | 8 | 18 | 2 | 6 | 10 | 14 | 2 | 6 | 10 | 7 | 2 | 6 | 1 | 2 |
| 97 | Bk | 2 | 8 | 18 | 2 | 6 | 10 | 14 | 2 | 6 | 10 | 9 | 2 | 6 | | 2 |
| 98 | Cf | 2 | 8 | 18 | 2 | 6 | 10 | 14 | 2 | 6 | 10 | 10 | 2 | 6 | | 2 |
| 99 | Es | 2 | 8 | 18 | 2 | 6 | 10 | 14 | 2 | 6 | 10 | 11 | 2 | 6 | | 2 |
| 100 | Fm | 2 | 8 | 18 | 2 | 6 | 10 | 14 | 2 | 6 | 10 | 12 | 2 | 6 | | 2 |
| 101 | Md | 2 | 8 | 18 | 2 | 6 | 10 | 14 | 2 | 6 | 10 | 13 | 2 | 6 | | 2 |
| 102 | No | 2 | 8 | 18 | 2 | 6 | 10 | 14 | 2 | 6 | 10 | 14 | 2 | 6 | | 2 |
| 103 | Lr | 2 | 8 | 18 | 2 | 6 | 10 | 14 | 2 | 6 | 10 | 14 | 2 | 6 | 1 | 2 |
| 104 | — | 2 | 8 | 18 | 2 | 6 | 10 | 14 | 2 | 6 | 10 | 14 | 2 | 6 | 1 | 2 |

Constante fizice

| Denumire | Simbol | Valoare |
|---|----------|---|
| Constanta gazelor ideale | R | 0,08205 l · atm · grd ⁻¹ · mol ⁻¹ 8,31431 J · grd ⁻¹ · mol ⁻¹ 1,98717 cal · grd ⁻¹ · mol ⁻¹ |
| Constanta lui Boltzmann | k | $1,38 \cdot 10^{-16}$ erg · grd K ⁻¹ $1,38 \cdot 10^{-23}$ J · grd K ⁻¹ |
| Constanta lui Planck | h | $6,626 \cdot 10^{-27}$ erg · s |
| Constanta lui Rydberg | R | $1,097371 \cdot 10^5$ cm ⁻¹ $3,28 \cdot 10^{15}$ s ⁻¹ |
| Numărul lui Avogadro | N_A | $6,025 \cdot 10^{23}$ mol ⁻¹ |
| Numărul lui Loschmidt | n_L | $2,68 \cdot 10^{19}$ cm ⁻³ |
| Numărul lui Faraday | F | 96487 C $9,6487 \cdot 10^4$ C |
| Magnetonul lui Bohr-Procopiu | μ_B | $9,2741 \cdot 10^{-21}$ erg u.e.m ⁻¹ |
| Magnetonul nuclear | μ_n | $5,051 \cdot 10^{-21}$ erg u.e.m ⁻¹ |
| Masa electronului | m_e | $9,108 \cdot 10^{-28}$ g |
| Masa protonului | m_p | $1,6723 \cdot 10^{-24}$ g |
| Masa neutronului | m_n | $1,6747 \cdot 10^{-24}$ g |
| Sarcina electrică elementară | e^- | $1,6 \cdot 10^{-19}$ C $4,801 \cdot 10^{-10}$ u.e.s |
| Volumul molar al gazelor ideale la 0°C și 1 atm | V_0 | $22,4207 \cdot 10^3$ cm ³ · mol ⁻¹ |
| Accelerația gravitației standard | g_0 | $980,665$ cm · s ⁻² |
| Accelerația gravitației latitudine 45° | g_{45} | $980,616$ cm · s ⁻² |
| Viteza luminii în vid | c | $2,99776 \cdot 10^{10}$ cm/s |

Plan editură; Nr. 7226. Coli de tipar; 14.

Bun de tipar; februarie 1983.



Tiparul executat sub comanda nr. 1505 la

 Intreprinderea poligrafică
 „13 Decembrie 1918”
 Str. Grigore Alexandrescu 89-97,
 București,
 Republica Socialistă România

SISTEMUL PERIODIC AL ELEMENTELOR

| Nivelul energetic | | Grupe principale | | | | | | | | | | | | Grupe principale | | | | | | |
|-------------------|-------|------------------|-----------------|------------------|-----------------|----------------|-----------------|------------------|-------------------|----|----|----|----------------|------------------|-----------------|----------------|-----------------|------------------|-------------------|----|
| Perioadă | Strat | | | | | | | | | | | | | III ^a | IV ^a | V ^a | VI ^a | VII ^a | VIII ^a | |
| 1 | K | I ^a | II ^a | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | 1 | 2 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | H | He | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 2 | L | 3 | 4 | | | | | | | | | | | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | |
| | | Li | Be | | | | | | | | | | | B | C | N | O | F | Ne | |
| 3 | M | 11 | 12 | III ^b | IV ^b | V ^b | VI ^b | VII ^b | VIII ^b | | | | I ^b | II ^b | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 |
| | | Na | Mg | | | | | | | | | | | | Al | Si | P | S | Cl | Ar |
| 4 | N | 19 | 20 | 21 | 22 | 23 | 24 | 25 | 26 | 27 | 28 | 29 | 30 | 31 | 32 | 33 | 34 | 35 | 36 | |
| | | K | Ca | Sc | Ti | V | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn | Ga | Ge | As | Se | Br | Kr | |
| 5 | O | 37 | 38 | 39 | 40 | 41 | 42 | 43 | 44 | 45 | 46 | 47 | 48 | 49 | 50 | 51 | 52 | 53 | 54 | |
| | | Rb | Sr | Y | Zr | Nb | Mo | Tc | Ru | Rh | Pd | Ag | Cd | In | Sn | Sb | Te | I | Xe | |
| 6 | P | 55 | 56 | 57 | 58-71 | 72 | 73 | 74 | 75 | 76 | 77 | 78 | 79 | 80 | 81 | 82 | 83 | 84 | 85 | 86 |
| | | Cs | Ba | La | | Hf | Ta | W | Re | Os | Ir | Pt | Au | Hg | Tl | Pb | Bi | Po | At | Rn |
| 7 | Q | 87 | 88 | 89 | 90-103 | 104 | 105 | | | | | | | | | | | | | |
| | | Fr | Ra | Ac | | Ku | Hn | | | | | | | | | | | | | |

| | | | | | | | | | | | | | | |
|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|-----|-----|-----|-----|
| 57 | 58 | 59 | 60 | 61 | 62 | 63 | 64 | 65 | 66 | 67 | 68 | 69 | 70 | 71 |
| La | Ce | Pr | Nd | Pm | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Ho | Er | Tm | Yb | Lu |
| 89 | 90 | 91 | 92 | 93 | 94 | 95 | 96 | 97 | 98 | 99 | 100 | 101 | 102 | 103 |
| Ac | Th | Pa | U | Np | Pu | Am | Cm | Bk | Cf | Es | Fm | Md | No | Lw |